

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO
DE PIRIDINA E n-BUTILAMINA PELO
MÉTODO MICROGRAVIMÉTRICO**

por

Márcio Dela Vedova

Tese apresentada para
cumprimento parcial das exigências
para o título

de

Mestre em Engenharia Química

Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, SC

Setembro 1996

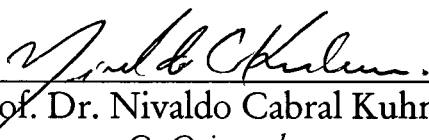
Márcio Dela Vedova

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE PIRIDINA E
N-BUTILAMINA PELO MÉTODO MICROGRAVIMÉTRICO**

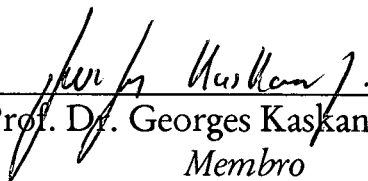
Dissertação aprovada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação
em Engenharia Química pela comissão formada por:



Prof. Dr. Luismar Marques Porto
Orientador



Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
Co-Orientador



Prof. Dr. Georges Kaskantzis Neto
Membro



Prof. Dr. Humberto Jorge José
Membro

Florianópolis, 16 de Setembro de 1996

Universidade Federal de Santa Catarina

Sinopse

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO
DE PIRIDINA E n-BUTILAMINA PELO
MÉTODO MICROGRAVIMÉTRICO**

por

Márcio Dela Vedova

Orientador: Prof. Luismar Marques Porto
Departamento de Engenharia Química

Estudos cinéticos de envenenamento de catalisadores sólidos consideram em geral modelos de superfícies simples, homogêneas, via de regra insensíveis ao veneno que nela adsorve. O presente trabalho tem como objetivo contribuir para a caracterização da heterogeneidade dos sítios de adsorção, mostrando que a distribuição de força ácida e a natureza dos sítios de catalisadores tais como os de craqueamento catalítico e aluminas conduz a situações onde modelos simples de adsorção não explicam o comportamento cinético do envenenamento. Para tanto, foi montado um sistema microgravimétrico para estudos de adsorção e dessorção de bases orgânicas nitrogenadas sobre catalisadores ácidos, composto por uma microbalança Cahn 2000 conectada a uma linha de reação em aço inox. Os experimentos de adsorção/dessorção foram conduzidos à pressão atmosférica e 200 °C, visando apenas a quantificação da adsorção química de piridina e n-butilamina sobre três amostras de catalisador de FCC comercial (virgem, coqueificado e regenerado) e γ -alumina preparada no laboratório. Os resultados mostram que o sistema montado permite sua utilização como meio de caracterização da distribuição da força ácida desses catalisadores, necessária para a modelagem de superfícies mais complexas. Foram determinados além da acidez total, o percentual de sítios fracos (adsorção reversível) e fortes (adsorção irreversível) com as duas moléculas-sonda para os quatro catalisadores estudados.

ABSTRACT

Poisoning kinetic studies of solid catalysts generally consider simple homogeneous surface models, not taking into account the kind of poison adsorbing on the surface. This work intends to contribute for the characterization of the heterogeneity of adsorption sites, showing that the distribution of acid strength and the nature of the catalyst sites, such as those involved in catalytic cracking catalysts and aluminas, leads to situations where simple adsorption kinetic models do not explain the kinetic behavior of poisoning. In order to achieve these goals a microgravimetric system was set up to allow studies of adsorption and desorption of organic nitrogenated bases, using a Cahn 2000 Electrobalance connected to a stainless steel reaction line. All adsorption/desorption experiments were run at atmospheric pressure and 200 °C, targeting only chemisorption of pyridine and n-butylamine on three commercial FCC (fresh, coked and regenerated) catalyst samples, and γ -alumina prepared in the laboratory. The results showed that the system assembled is able to characterize the distribution of acid strength of these catalysts, needed to model more complex surfaces. The total acidity was determined along with the percentage of weak (reversible adsorption) and strong (irreversible adsorption) with both probe molecules for the four catalyst studied.

ÍNDICE ANALÍTICO

<i>Capítulo 1</i>	1
INTRODUÇÃO	1
<i>Capítulo 2</i>	5
REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 ASPECTOS GERAIS	5
2.1.1 NATUREZA DOS SÍTIOS ÁCIDOS (LEWIS E BRØNSTED) EM ZEÓLITAS.	8
2.1.2 DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO.	13
2.1.3 ADSORÇÃO FÍSICA VERSUS QUISSORÇÃO DE BASES NITROGENADAS.....	15
2.2 ASPECTOS TEÓRICOS DA ADSORÇÃO	17
<i>Capítulo 3</i>	20
MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 O SISTEMA MICROGRAVIMÉTRICO	20
3.2 REAGENTES E CATALISADORES	23
3.2.1 ALUMINA COMO SUPORTE DE CATALISADORES	27
3.2.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA ALUMINA.....	32
3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL UTILIZADO.....	33
3.3 PROCEDIMENTO OPERACIONAL	35
<i>Capítulo 4</i>	37
RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	37
4.1 MEDIDAS DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA	37
4.2 EXPERIMENTOS MICROGRAVIMÉTRICOS	38
4.2.1 ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE PIRIDINA	39
4.2.2 ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N-BUTILAMINA	50
<i>Capítulo 5</i>	57
ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	57
5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	57
5.2 DISTRIBUIÇÃO DA FORÇA ÁCIDA DOS SÍTIOS	59
5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO	61
<i>Capítulo 6</i>	63
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
APÊNDICE A	69

A.1 CALIBRAÇÃO DO SISTEMA MICROGRAVIMÉTRICO	70
A.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO DISPOSITIVO DE PESAGEM DA BALANÇA	71
APÊNDICE B.....	74
B.1 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS DA BALANÇA	74
B.2 SOFTWARE DESENVOLVIDO	76
B.3 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Curvas de Desidratação, Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre Catalisador de FCC (Martins, 1985).....	11
Figura 2.2 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de Diferentes Bases sobre Zeólitas a 200 °C (Aguayo, 1994)	12
Figura 2.3 - (a) Compostos Nitrogenados Neutros e (b) Compostos Nitrogenados Básicos (Gomes <i>et al.</i> , 1995).....	14
Figura 2.4 - Mecanismo da Adsorção de uma Base Nitrogenada sobre um Catalisador Ácido (Corma, 1987).....	15
Figura 2.5 - Medidas Termogravimétricas de Dessorção de Diferentes Bases sobre Catalisador Zeolítico HEZ-55 (Aguayo, 1990).....	16
Figura 2.6 - Dessorção a Temperatura Programada da t-Butilamina sobre Sílica-alumina (Mieville, 1982).....	17
Figura 3.1 - Sistema Microgravimétrico Utilizado para a Adsorção e Dessorção de Bases Orgânicas sobre Catalisadores Ácidos.	20
Figura 3.2 - Sistema Microgravimétrico Utilizado para a Adsorção e Dessorção de Bases Orgânicas sobre Catalisadores Ácidos.	21
Figura 3.3 - Dispositivo de Pesagem da Microbalança (DPB).....	22
Figura 3.4 - Curvas da Pressão de Vapor da Piridina e n-Butilamina utilizadas para Medidas de Acidez de Catalisadores.....	25
Figura 3.5 - Zeólita do tipo Y.....	26
Figura 4.1 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Virgem (FCC-V) para $y_{Py} = 0,022$ e 201,5 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	40
Figura 4.2 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Virgem (FCC-V) para $y_{Py} = 0,019$ e 201,0 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	41
Figura 4.3- Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Virgem (FCC-V) para $y_{Py} = 0,221$ e 202,0 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	42
Figura 4.4 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Desativado (FCC-D) para $y_{Py} = 0,015$ e 201,5 °C. (a) Curva de	

Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	43
Figura 4.5 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Desativado (FCC-D) para $y_{Py} = 0,015$ e $201,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	44
Figura 4.6 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Regenerado (FCC-R) para $y_{Py} = 0,020$ e $201,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	45
Figura 4.7 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Regenerado (FCC-R) para $y_{Py} = 0,015$ e $201,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	46
Figura 4.8 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $y_{Py} = 0,017$ e $201,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	47
Figura 4.9 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $y_{Py} = 0,019$ e $201,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	48
Figura 4.10 - Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre Catalisador de FCC Virgem (FCC-V) para $y_{Bu} = 0,127$ e $200,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	51
Figura 4.11 - Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre Catalisador de FCC Desativado (FCC-D) para $y_{Bu} = 0,147$ a $200,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	52
Figura 4.12 - Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre Catalisador de FCC Regenerado (FCC-R) para $y_{Bu} = 0,133$ a $201,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	53
Figura 4.13 - Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $y_{Bu} = 0,098$ a $201,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	54
Figura 4.14 - Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $y_{Bu} = 0,366$ e $201,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.	55
Figura 5.1 - Identificação da Força Ácida dos Sítios de Adsorção.	59

Figura A.1 - Fotos do Sistema Microgravimétrico: (a) Controlador de Fluxo Mássico e Saturador; (b) Balança e forno elétrico; (c) Cestinha para alojamento da amostra. (Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores Químicos - LABORE,ENQ/CTC/UFSC)	70
Figura A.2 - Curva de Calibração da Microbalança	72
Figura B.1 - Painel de Controle do Sistema Microgravimétrico.....	74
Figura B.2 - Unidade MQLM-01.....	75
Figura B.3 - Unidade MQLM-01 e Painel de Controle da Microbalança.....	75
Figura B.4 - Tela de Abertura do Programa SuperHet for Windows, Software de Aquisição de Dados para a Microbalança.....	76
Figura B.5 - Janela de Entrada de Dados da Microbalança	77
Figura B.6 - Tela de Aquisição da Microbalança - Adsorção de Piridina sobre γ - Alumina.	78
Figura B.7 - Diagrama de Blocos da Interface MQI12/8PCE.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais Métodos para Determinação da Natureza dos Diferentes Tipos de Sítios Ácidos em Zeólitas (Karge, 1991).	10
Tabela 2.2 - Principais Métodos para Determinação da Distribuição de Força Ácida de Catalisadores Através de Adsorção/Dessorção de Bases Nitrogenadas.	12
Tabela 2.3 - Teor de Compostos de Nitrogênio em Gasóleos de Diversas Origens dos Estados Unidos e do Brasil (Gomes <i>et al.</i> (1995)).	13
Tabela 3.1 - Especificações do Dispositivo de Pesagem da Balança Cahn 2000 Utilizada.	23
Tabela 3.2 - Constantes de Antoine e Wagner utilizadas para o Cálculo das Pressões Parciais da Piridina e n-Butilamina.	25
Tabela 3.3 - Dimensão Cristalográfica Principal Aproximada dos Poros e o Número de Átomos de Oxigênio que Forma o Anel de Acesso aos Poros de algumas zeólitas.	27
Tabela 3.4 - Catalisadores à Base de Alumina utilizados em Diferentes Processos Petroquímicos.	28
Tabela 3.5 - Resultados da Análise de Superfície Específica pelo Método B.E.T.	34
Tabela 3.6 - Resultados da Análise de Porosimetria de Mercúrio.	34
Tabela 4.1 - Sumário dos Resultados Obtidos nos Experimentos de Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Diferentes Catalisadores.	49
Tabela 4.2 - Sumário dos Resultados Obtidos nos Experimentos de Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre Diferentes Catalisadores.	56
Tabela 5.1 - Relação entre os Sítios Fracos e Fortes de Adsorção, $\Delta q/q_0$, conforme Medidas de Acidez Total utilizando-se Piridina e n-Butilamina como Moléculas-Sonda em Diferentes Catalisadores.	59
Tabela A.1 - Tabela de Calibração da Microbalança	72

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Constante da equação de Wagner
A	Constante da equação de Antoine
b	Constante da equação de Wagner
B	Constante da equação de Antoine
$B(g)$	Base nitrogenada na fase gasosa
$B \bullet S$	Base adsorvida no sítio ácido
c	Constante da equação de Wagner
C	Constante da equação de Antoine
C_B	Concentração molar de B, mol B/cm ³
$C_{B \bullet S}$	Concentração molar de B na superfície do catalisador, mol B/cm ³
C_S	Concentração molar de sítios ácidos vazios no catalisador, mol B/cm ³
C_t	Concentração molar total de sítios, mol sítios/cm ³
d	Constante da equação de Wagner
F_i	Fração dos sítios dessorvidos pela base
k_a	Constante específica de velocidade de adsorção dada em s ⁻¹ .
k_a'	Constante de velocidade de adsorção, mol sítios/cm ³ .s
k_d	Constante específica de velocidade de dessorção dada em s ⁻¹ .
k_d'	Constante de velocidade de dessorção, mol sítios/cm ³ .s
meq	miliequivalente
P_c	Pressão crítica
P_{py}	Pressão parcial da piridina na câmara de adsorção, kPa.
P_{Bu}	Pressão parcial da n-butilamina na câmara de adsorção, kPa.
P_{vap}	Pressão de vapor, kPa
P_{vap_r}	Pressão de vapor reduzida
q	Massa de piridina adsorvida por área de superfície BET do catalisador, mgPy/m ² cat.
q_i	Massa de piridina adsorvida irreversivelmente por área de superfície BET do catalisador, mgPy/m ² cat.
q_{∞}	Massa de piridina adsorvida por área de superfície BET do catalisador, no “equilíbrio”, mgPy/m ² cat
r_A	Velocidade de adsorção da base B, mol B/cm ³ .s

r_d	Velocidade de dessorção da base B, mol B/cm ³ .s
S	Sítio ácido do catalisador
t	Tempo de adsorção, s
T_c	Temperatura crítica, K
T_r	Temperatura reduzida, K
y_B	Fração molar da espécie química B
ϕ	Fração dos sítios dessorvidos pela base
θ	Fração de sítios vazios
$\theta_{B.S}$	Fração de sítios envenenados pela base
δ^+	Densidade eletrônica de um sítio ácido livre
$\delta^{+'}$	Densidade eletrônica de um sítio ácido que sofreu a interferência de uma carga negativa

Abreviações:

BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller para medidas de adsorção de N ₂
Bu	n-Butilamina
DPB	Dispositivo de pesagem da balança (Microbalança)
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
FCC-V	Catalisador virgem de craqueamento catalítico fluidizado
FCC-D	Catalisador desativado de craqueamento catalítico fluidizado
FCC-R	Catalisador regenerado de craqueamento catalítico fluidizado
GC	Cromatografia em Fase Gasosa
IR	Espectroscopia no Infra-Vermelho
MAS	Espectroscopia de Massa
NMR	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
Py	Piridina

REY	Zeólita do tipo Y, trocada com terras raras
TGA	Análise Termo-gravimétrica
TG	Termogravimetria
TPD	Dessorção com Programação de Temperatura

AGRADECIMENTOS

Quero expressar meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Humberto Riella, pelo auxílio nas análises de BET e porosimetria de mercúrio; à Prof^a Dr^a Regina de Fátima P. M. Moreira, pelo auxílio na análise de BET da alumina; ao Eng^o Luiz Augusto Aragon Nuernberg pelo auxílio na confecção e manutenção da unidade de aquisição de dados da microbalança; ao Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen pela co-orientação; ao Prof. Dr. Humberto Jorge José pelo apoio e incentivos prestados; a todos os colegas da classe de mestrado os quais sempre estiveram à disposição para discussão dos problemas; aos colegas André Schäfer, Cassiano Brighenti e Leandro Trois Moreau pelo trabalho auxiliar realizado no laboratório; aos servidores Edilson Silva, Valdete W. Ricardo e Sandro dos Santos Sousa; e a todos outros que de uma forma ou de outra participaram da elaboração deste trabalho.

Agradecimentos em especial ao Prof. Dr. Luismar Marques Porto que além de orientador é um grande amigo e companheiro, por sua paciência, encorajamento e compreensão, sem o que não teria adquirido grande parte de meu conhecimento, e a realização deste não teria sido possível.

Agradecimentos ainda mais especiais à minha mulher Adriana e à minha filha Amanda, pela compreensão, força, carinho e amor recebidos, durante todo o tempo que se passou para a realização deste trabalho, cujos méritos também são seus.

Gostaria finalmente de agradecer o auxílio financeiro prestado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), e à Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) pelo fornecimento das amostras de catalisadores.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A necessidade de se processar cargas derivadas de petróleo de peso molecular e complexidade estrutural cada vez maiores tem introduzido um novo desafio para aqueles que se propõem a modelar o comportamento catalítico de processos de interesse industrial. Em particular, na refinação de petróleo, as cargas mais pesadas oriundas de matérias primas de menor qualidade, associadas a subprodutos até pouco tempo pouco valorizados, tais como o resíduo da destilação a vácuo, gasóleos muito pesados, são invariavelmente acompanhadas de uma maior concentração de impurezas indesejadas no processamento, principalmente porque representam um desafio maior à estabilidade da atividade catalítica. Essas cargas possuem, além de uma maior concentração de metais devido ao seu caráter mais organometálico, um grau cada vez mais elevado de compostos nitrogenados que constituem venenos para os sítios ácidos responsáveis pela atividade de craqueamento catalítico, e de outras reações orgânicas de importância industrial.

Via de regra, as superfícies catalíticas têm sido adequadamente modeladas assumindo-se uniformidade (inclusive energética) dos sítios ativos, que conduzem a modelos simples de taxa de reação, em geral baseados na hipótese de separabilidade das funções (Szépe e Levenspiel, 1968), isto é,

$$\text{Velocidade de reação} = k(T) \cdot f(C_j) \cdot a(t) \qquad \text{Eq. 1.1}$$

ou seja, o produto de uma função da temperatura (Lei de Arrhenius), uma função dependente da(s) concentração(ões), e uma função atividade, responsável pela queda na atividade catalítica. Modelos mais complexos, como os sugeridos por Butt *et al.* (1978), devem ser levados em consideração para uma análise mais completa do fenômeno da desativação catalítica. Nesses modelos, a forma separável nem sempre é aplicável, e funções de distribuição apropriadas devem ser formuladas para tomar em conta a diferença entre os diversos sítios catalíticos.

Boa parte das equações cinéticas mais complexas aplicadas ao projeto de reatores catalíticos heterogêneos segue alguma variação da chamada cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), que está associada a modelos baseados na isoterma de Langmuir, derivada a partir de considerações de homogeneidade das superfícies. Superfícies mais complexas, no entanto, como é o caso de catalisadores ácidos empregados na indústria de refinação e em processos petroquímicos, podem ser melhor caracterizadas a partir de um modelo que leve em conta a distribuição da força dos sítios ativos, sua natureza, e sua capacidade de interação perante cada potencial veneno. O envenenamento catalítico, aqui entendido como um processo irreversível de adsorção, deve pois estar condicionado a uma melhor caracterização dos sítios de adsorção, não só do ponto de vista do equilíbrio termodinâmico, como expresso pelas equações das isotermas mas, sobretudo, quanto a seu aspecto dinâmico (cinética de adsorção).

Este trabalho visa contribuir para o estudo da caracterização de superfícies heterogêneas, onde a distinção dos sítios de adsorção pode ser útil para explicar o comportamento catalítico (seletividade, conversão, desativação, etc) de sólidos

ácidos de interesse, como é o caso dos catalisadores de craqueamento catalítico e alumina, também um importante suporte de catalisadores industriais.

Existem diversos trabalhos na literatura sobre métodos de medidas de acidez de materiais sólidos, os quais podem ser classificados em quatro grupos (Aguayo *et al.*, 1994): (a) titulação, (b) medidas de espectroscopia por infravermelho (IR), (c) teste por reação e (d) adsorção-dessorção de bases (Araújo e Medeiros, 1996). Os dois primeiros métodos dão informações sobre a acidez do catalisador em temperatura ambiente, enquanto que os dois últimos têm a vantagem de fornecerem estas informações em temperaturas próximas à temperatura usada na reação (processo). Karge (1991), apresenta métodos para diferenciação de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted sobre zeólitas.

Com essas técnicas, avanços importantes foram alcançados, especialmente no conhecimento da natureza dos sítios ácidos. Apesar disso, para comparações entre catalisadores e a otimização na sua preparação, índices quantitativos de acidez total devem ser estabelecidos. Os índices de níveis de força ácida são ainda mais necessários. Estes índices podem ser fatores de grande interesse nos processos industriais tais como o craqueamento catalítico em leito fluidizado, conhecido como FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), na qual a seleção e a aferição do desempenho do catalisador é muito importante, sobretudo devido à grande quantidade de matéria prima processada.

O principal objetivo deste trabalho foi a montagem e teste de um sistema microgravimétrico (Figura 3.1), visando demonstrar seu potencial no estudo de envenenamento de catalisadores. Para tanto, foi utilizada adsorção e dessorção de piridina e n-butilamina sobre catalisadores ácidos de interesse industrial. Estudos

como o descrito no presente trabalho podem ser utilizados como complementação de medidas de isothermas de equilíbrio de adsorção, que podem ser determinadas tanto por métodos microgravimétricos como o aqui descrito, como também por métodos calorimétricos alternativos. Auroux *et al.* (1979), Védrine *et al.* (1979), Maugé *et al.* (1985), Shannon *et al.* (1987) e Araújo e Medeiros (1996), entre outros, propõem o calor de adsorção, ou o calor de adsorção combinados com termogravimetria como uma medida de força ácida. De forma semelhante, Dima e Rees (1990) mediram a energia de ativação de dessorção.

Embora a adsorção-dessorção de bases em temperatura constante seja uma das técnicas mais comuns utilizadas para estudos de acidez, em geral são apenas explorados os dados relativos às isothermas de adsorção (equilíbrio). Neste trabalho, dá-se ênfase, principalmente, aos dados cinéticos de adsorção e de dessorção (Ahmed, 1987), que contribuem com informações mais adequadas à derivação da velocidade de desativação de sítios ácidos de natureza diferente.

Capítulo 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ASPECTOS GERAIS

O principal objetivo deste trabalho foi a montagem e teste de um sistema microgravimétrico (Figura 3.1), visando demonstrar seu potencial no estudo de envenenamento de catalisadores.

A variação de peso de um catalisador com a variação das condições experimentais pode ser usada para uma variedade de estudos. Um sistema microgravimétrico moderno, equipado com uma microbalança, pode ser usada com apenas poucos miligramas de catalisador, e pode detectar variações de peso da ordem de até 0,1 micrograma (*Cahn Electrobalance - Instruction Manual #3124-1*). As medidas podem ser feitas em temperaturas constantes ou programadas (Aguayo *et al.*, 1990), em pressões constantes ou variáveis, e sob condições estáticas ou de fluxo contínuo. Este método é usado para estudos de adsorção-dessorção (Kondarides, e Verykios, 1993; Aguayo, *et al.*, 1994; Biaglow *et al.*, 1993; Pereira e Gorte, 1992; Dimon *et al.*, 1993; Ahmed, 1987; Araújo e Medeiros, 1996; Martins, 1985), particularmente em estudos cinéticos de formação de coque (Dimon *et al.*, 1993; Peña *et al.*, 1993; Schucker, 1983), desidratação, adsorção de venenos (Aguayo *et al.*, 1990; Aguayo *et al.*, 1994; Pereira e Gorte, 1992; Kikkinides e Yang, 1993; Ahmed, 1987; Araújo e Medeiros, 1996; Martins, 1985), adsorção de complexos (Kofke *et al.*, 1988; Kofke *et al.*, 1989), regeneração de catalisadores

(Dimon *et al.*, 1993), etc., como função das condições de reação. É também útil em estudos de caracterização catalítica, isto é, na oxidação de catalisadores (Mieville, 1986), na qual o peso ganho ou perdido pode revelar o estado de oxidação do material, bem como sua estabilidade com relação ao meio reacional. Muitos estudos gravimétricos são combinados com outros métodos (Dean e Dadyburjor, 1988; Rasmussen e Akinc, 1983) para um maior entendimento do processo em questão.

Massoth (1972) foi um dos primeiros autores a descrever em detalhes o uso da técnica microgravimétrica (ou termogravimétrica), aplicada ao estudo de catalisadores heterogêneos. Segundo Robens e colaboradores (Robens *et al.*, 1994), a primeira termobalança foi montada por Talabot, na França, em 1833, para controle de qualidade de seda chinesa. No século XX deu-se o início da produção de termobalanças acopladas a sistemas de alto vácuo; a partir daí, o uso de termobalanças tem se difundido pelas mais diferentes áreas da Ciência. Van Meerten *et al.* (1976) estudaram a adsorção de benzeno sobre catalisador de níquel-sílica, tendo daí sugerido a existência de três formas de quimissorção. Schucker (1983) estudou a cinética de formação de coque em função da temperatura de resíduos da destilação a vácuo do petróleo usando uma termobalança Cahn 2000. Ahmed (1987) estudou o mecanismo e a cinética de adsorção de tiofeno sobre catalisador de níquel em temperatura e pressão ambiente usando uma microbalança Cahn. Martins (1985) apresentou medidas de acidez de catalisadores de craqueamento catalítico através de adsorção de n-butilamina utilizando uma microbalança Cahn 1000. Mieville (1986), usando uma configuração semelhante ao equipamento mostrado na Figura 3.1, estudou a velocidade de formação de coque sobre γ -alumina com e sem platina, alimentando nafta ao reator. Dean e

Dadyburjor (1988) desenvolveram um sistema que permite a análise termogravimétrica de um catalisador através de uma microbalança Cahn 2000, em conjunto com análise cromatográfica dos reagentes e produtos, usando um micropulso de reagente; variações de peso menores do que 1 μg foram detectadas através do uso de alguns microlitros de reagente. Aguayo *et al.* (1990) e Aguayo *et al.* (1994) combinaram métodos termogravimétricos com cromatografia gasosa e calorimetria para estudos de adsorção e dessorção de bases nitrogenadas. Peña *et al.* (1993) estudaram a cinética de formação de coque sobre catalisador de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ comercial virgem e termicamente envelhecido; Dimon *et al.* (1993) também estudaram a cinética de formação de coque, além de envelhecimento e regeneração de zeólitas. Araújo e Medeiros (1996) estudaram acidez superficial de catalisador de óxido de ferro sulfatado pela adsorção e dessorção de aminas. Ambos os trabalhos utilizaram métodos termo-microgravimétricos.

Há uma gama muito grande de trabalhos usando métodos microgravimétricos, em áreas bem distintas, tais como:

- Análise termogravimétrica de superligas metálicas usadas em lâminas e hélices aplicadas à produção de turbinas a gás — cinética e mecanismo de degradação térmica (Tomasi *et al.*, 1994);
- Análise termogravimétrica quantitativa de hematita, geotita e caolinita originados de minérios de ferro (Weissenborn *et al.*, 1994);
- Estudo termogravimétrico da cinética de desidratação de talco (Bose e Ganguly, 1994);
- Análise termogravimétrica da degradação de misturas de poliolefinas poliésteres líquido-cristalinos semiflexíveis (Fernandes *et al.*, 1994);

- Evolução de hidrogênio molecular como uma consequência da atmosfera da oxidação do carvão (Grossman *et al.*, 1994);
- Análise termogravimétrica para verificação de fraudes na origem do leite para produção de queijos (Ressa e Quintana, 1994);
- Variação térmica de massa do cimento Portland e escória de cimento após absorção de água (Stepkowska *et al.*, 1994);
- Efeito da radiação gama sobre a decomposição térmica do bromato de zinco por termogravimetria dinâmica (Nair e Dash, 1994);
- Caracterização de particulados do óleo Diesel por técnicas de termogravimetria dinâmica (Seebold *et al.*, 1994).
- Estudos de deposição de filmes de diamante por termogravimetria (Czarnecki e Thumim, 1990).

2.1.1 Natureza dos Sítios Ácidos (Lewis e Brønsted) em Zeólitas.

Atualmente é bastante difundido o uso de zeólitas em processos de refino de petróleo e na indústria petroquímica. Tais processos envolvem, por exemplo, reações de craqueamento, isomerização, alquilação e desproporcionamento de hidrocarbonetos. Estas reações representam, via de regra, processos de catálise heterogênea ácida (Monteiro, 1995).

Tais aplicações são possíveis devido às características físicas e químicas das zeólitas. Essas características permitem o desenvolvimento de propriedades ácidas, possibilitando o uso das mesmas como catalisadores em processos reacionais onde participam carbocátions. As zeólitas estão constituídas por uma estrutura cristalina

composta por poros e cavidades de tamanhos uniformes e bem definidos (Um exemplo é mostrado na Figura 3.5), os quais possuem dimensões entre 4 a 15 Å, intervalo onde se enquadram os diâmetros cinéticos de um grande número de moléculas, as quais estão presentes nas diferentes frações de hidrocarbonetos processadas na indústria do petróleo e petroquímica.

As propriedades catalíticas importantes das zeólitas estão associadas à alta concentração de sítios ativos (variável em número e natureza), à alta estabilidade térmica e hidrotérmica, (o que auxilia a maioria dos processos de conversão de hidrocarbonetos, realizados a temperaturas relativamente altas), e à alta seletividade, associada à sua estrutura cristalina e acidez (Urquieta-Gonzalez, 1995).

Um dos problemas centrais de catalisadores como as zeólitas é a natureza dos seus sítios ácidos. As informações sobre acidez de Brønsted (associada à capacidade de doação de prótons) na literatura são mais completas, desde que esta pode ser facilmente acompanhada por métodos diretos de espectroscopia como *IR* (Infra Vermelho) (Kazansky, 1991) ou *RMN* (Ressonância Magnética Nuclear); ao contrário, o conhecimento da natureza e propriedades dos sítios ácidos de Lewis (traduzida pela capacidade de recebimento de um par de elétrons livres) é menos consolidado. Isto se deve ao fato destes sítios ácidos de Lewis somente poderem ser investigados por vias indiretas, através de uma molécula sonda com o controle do espectro de perturbação da molécula adsorvida (Kazansky, 1991). Karge (1991) apresenta vários métodos de identificação da natureza de sítios ácidos (Brønsted e Lewis) em zeólitas. A Tabela 2.1 apresenta um resumo dos principais métodos de determinação da natureza dos sítios ácidos em zeólitas.

Tabela 2.1 - Principais Métodos para Determinação da Natureza dos Diferentes Tipos de Sítios Ácidos em Zeólitas (Karge, 1991).

Tipo	Natureza do Sítio	Métodos de Identificação
Brønsted	Pontes de OH; Al-OH; P-OH	IR, IR + molécula sonda ^1H MAS NMR, ^{15}N NMR
Lewis	Al (Rede Cristalina);	IR + molécula sonda
	AlO^+ , $[\text{Al}_x\text{O}_y]^{(3x-2y)+}$	^{27}Al MAS, ^{15}N NMR
	AlO_x (extra rede cristalina)	ESR + molécula sonda
Lewis	Outros óxidos, Cátions Me^+	IR + molécula sonda

Geralmente a literatura não diferencia, para medidas de acidez de catalisadores, sítios ácidos de Lewis de sítios ácidos de Brønsted, e sim traz uma distribuição de forças dos sítios ácidos, através da adsorção de diferentes tipos de bases nitrogenadas medida por diversos métodos. A Tabela 2.2 mostra alguns dos métodos utilizados para identificar a distribuição de força ácida de catalisadores através de adsorção de bases nitrogenadas. Martins (1985) demonstra um exemplo típico de determinação de acidez por microbalança (Figura 2.1), onde são registrados as variações de massa no catalisador em função de diversos tratamentos.

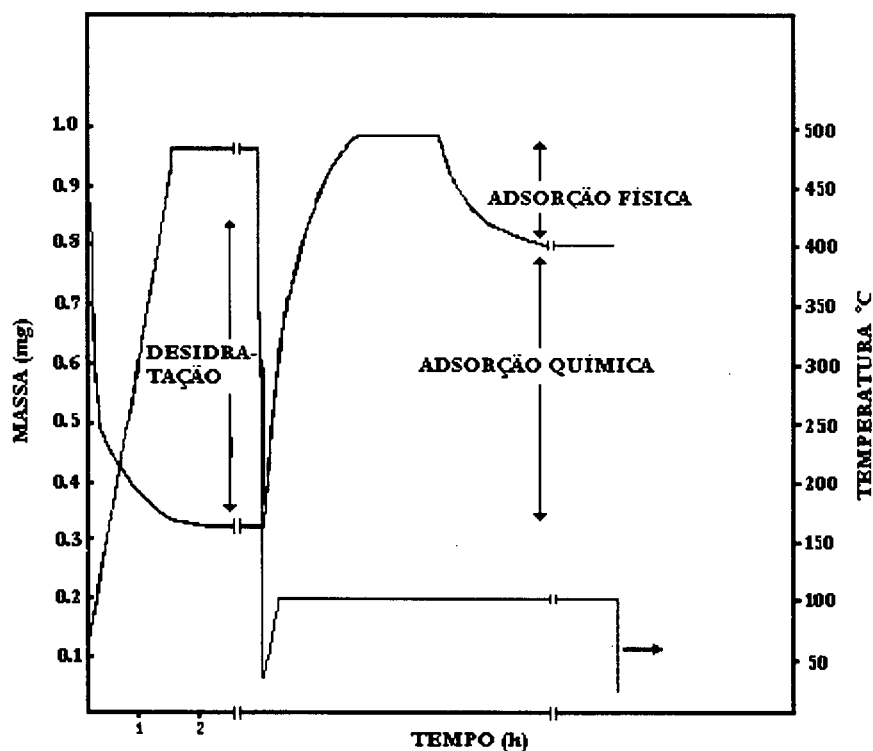


Figura 2.1 - Curvas de Desidratação, Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre Catalisador de FCC (Martins, 1985).

Aguayo (1994) também mostra dados de isotermas de adsorção/dessorção de diferentes bases sobre zeólita a 200 °C (Figura 2.2). Araújo (1996) fornece curvas da variação do peso de um catalisador de óxido de ferro sulfatado saturado com n-butilamina em função da temperatura do catalisador.

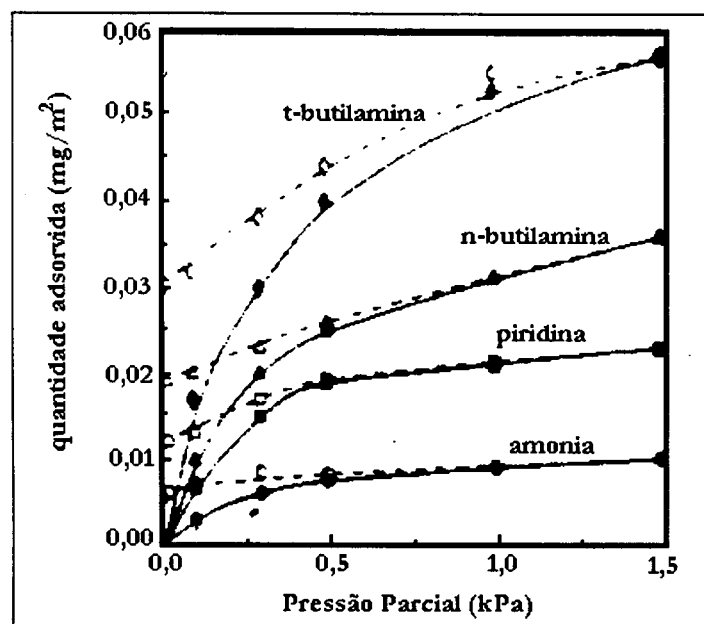


Figura 2.2 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de Diferentes Bases sobre Zeólitas a 200 °C (Aguayo, 1994)

Tabela 2.2 - Principais Métodos para Determinação da Distribuição de Força Ácida de Catalisadores Através de Adsorção/Dessorção de Bases Nitrogenadas.

Base	Natureza dos sítios	Métodos de Identificação	Referência
t-Butilamina	Fortes	TGA - DSC TPD - GC	Aguayo (1994) Aguayo (1990)
Piridina	Fortes, Moderadamente Fortes	TGA - DSC TGA	Aguayo (1994) Alerasool (1995)
NH ₃	Moderadamente Fortes e fracos	TGA - DSC TPD - IR TPD	Aguayo (1994) Hidalgo (1983) Mieville (1982)
n-Butilamina	Fortes, Moderadamente Fortes e fracos	TGA - DSC TG - DSC TG	Aguayo (1994) Araújo (1996) Martins (1985)

2.1.2 Desativação de Catalisadores de Craqueamento Catalítico.

As grandes jazidas de petróleo encontradas em campos gigantes e de alta profundidade em nossas reservas nacionais apresentam um teor elevado de impurezas, tais como metais pesados, compostos nitrogenados e sulfurados e, em menor quantidade, oxinegados (Gomes *et al.*, 1995).

O desempenho das unidades de FCC (craqueamento catalítico), no que diz respeito à capacidade do catalisador em craquear e nas condições de operação é influenciado, diretamente, pelas características do petróleo a ser processado. A dependência do teor de compostos nitrogenados, varia principalmente com a natureza do petróleo encontrado e conseqüentemente do gasóleo. A Tabela 2.3 mostra como variam teores de compostos nitrogenados de gosóleos oriundos dos Estados Unidos e do Brasil.

Tabela 2.3 - Teor de Compostos de Nitrogênio em Gasóleos de Diversas Origens dos Estados Unidos e do Brasil (Gomes *et al.* (1995).

Origem do Petróleo	Nitrogênio Total [ppm]	Nitrogênio Básico [ppm]
West Coast (USA)	3000	940
Wilmington (USA)	1600	600
Santa Maria Valley (USA)	1600	600
Cabiúnas (Brasil)	2700	1340
Albacora (Brasil)	2770	1390
Marlim (Brasil)	3310	1660

A exemplo do que ocorre com compostos de enxofre e nitrogênio em catalisadores metálicos, nem todos os compostos nitrogenados são venenos para os catalisadores ácidos. Via de regra, a toxidez do composto está associada a elétrons desemparelhados, que interagem com a superfície do catalisador em busca de uma configuração mais estável (Butt e Petersen, 1988). Em seu trabalho, Gomes *et al.* (1995) apresentam diversos tipos de compostos nitrogenados os quais possuem diferentes capacidades de envenenamento (Figura 2.3), e que por sua vez não são igualmente nocivos aos catalisadores de FCC.

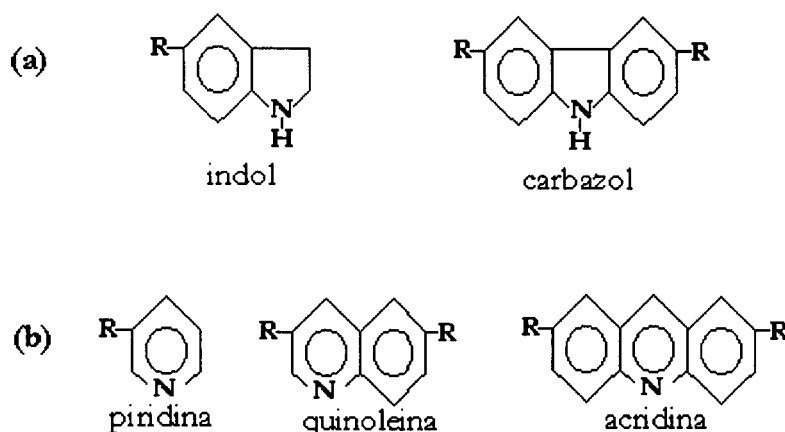


Figura 2.3 - (a) Compostos Nitrogenados Neutros e (b) Compostos Nitrogenados Básicos (Gomes *et al.*, 1995)

Fu e Schaffer (1985) comprovaram em seus estudos de craqueamento de gasóleo a existência de uma correlação entre a basicidade da molécula nitrogenada e a atividade catalítica, sendo que as condições de operação da unidade de craqueamento tais como temperatura de craqueamento, teor de zeólita no catalisador e concentração de nitrogenados no gasóleo, mostraram-se fatores importantes com relação ao envenenamento da carga catalítica.

A Figura 2.4 apresenta o mecanismo proposto por Corma (1987) para a desativação de um catalisador ácido devido ao envenenamento por uma base nitrogenada. Segundo Corma, a carga positiva do próton é responsável pela força ácida do catalisador onde a molécula de base está adsorvida, decresce instantaneamente, e ainda parte da densidade eletrônica da molécula básica é transmitida para os demais sítios ácidos da rede, afetando os demais prótons da superfície. Por este mecanismo, os sítios ácidos que anteriormente apresentavam uma carga δ^+ , após a adsorção da molécula básica passam a apresentar sítios com cargas $\delta^{+'}$ que apresentam uma menor acidez em relação aos sítios originais.

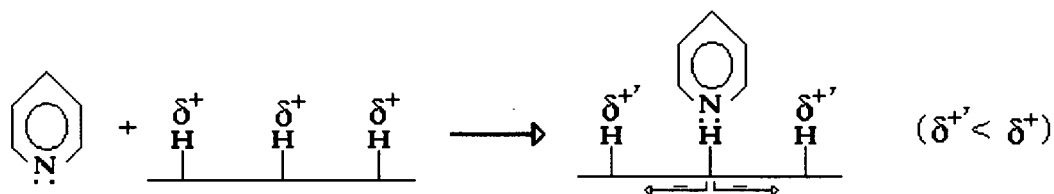


Figura 2.4 - Mecanismo da Adsorção de uma Base Nitrogenada sobre um Catalisador Ácido (Corma, 1987).

2.1.3 Adsorção Física *versus* Quimissorção de Bases Nitrogenadas

Diversos autores, entre eles Martins (1985), Aguayo (1990 e 1994), Mieville (1982), sugerem que a quantidade de base nitrogenada que adsorve em temperaturas abaixo de 200 °C, tanto sobre catalisadores ácidos quanto sobre material inerte (Adsorção em sílica, por exemplo, Aguayo, 1994), é adsorção de

natureza exclusivamente física, onde predominam interações do tipo van der Waals, com baixos calores de adsorção.

As Figuras 2.5 e 2.6 mostram claramente a existência de dois picos de dessorção de bases nitrogenadas. O pico de dessorção que ocorre numa faixa de temperatura entre 50 e 150 °C, e que varia conforme a base nitrogenada considerada, está associado a um valor baixo do calor de adsorção e, portanto, representa um pico de adsorção física; em temperaturas acima de 200 °C dá-se a adsorção química, com calor de adsorção relativamente alto, onde predominam interações de natureza eletrônica semelhantes às que ocorrem em reações químicas.

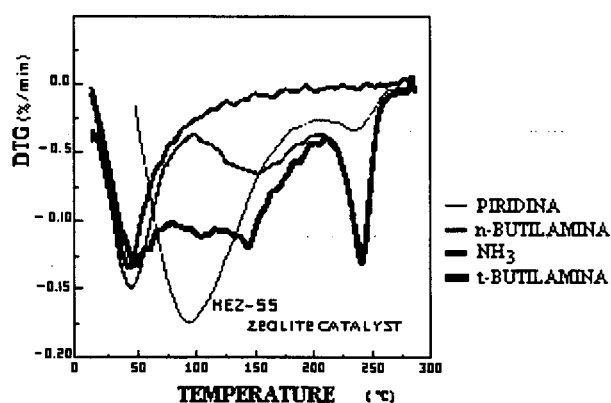


Figura 2.5 - Medidas Termogravimétricas de Dessorção de Diferentes Bases sobre Catalisador Zeolítico HEZ-55 (Aguayo, 1990).

O segundo pico de dessorção representa a quantidade de base dessorvida na faixa de temperatura entre 200 e 270 °C. Esta quantidade está associada à base que fica quimicamente adsorvida sobre o catalisador. A Figura 2.6, abaixo, mostra o diagrama TPD para a *terc*-butilamina adsorvida sobre sílica-alumina.

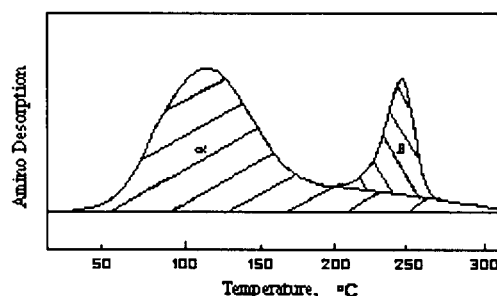


Figura 2.6 - Dessorção a Temperatura Programada da t-Butilamina sobre Sílica-alumina (Mieville, 1982).

Aguayo *et al.* (1994), por seus estudos de adsorção/dessorção na faixa de temperatura de 30 a 250 °C utilizando três tipos de sólidos (sílica, sílica-alumina e zeólita), sugerem que temperaturas acima de 200 °C são adequadas para quantificar a adsorção de natureza exclusivamente química de bases nitrogenadas.

2.2 ASPECTOS TEÓRICOS DA ADSORÇÃO

Considerando-se a adsorção sobre uma superfície homogênea, onde todos os sítios (centros) ativos possuem a mesma capacidade de adsorção (força ácida), pode-se propor o que segue:



onde B(g) representa a base orgânica em fase gasosa, S representa o sítio de adsorção, e B·S representa a base adsorvida.

Para este modelo simplificado, a velocidade de adsorção pode ser dada por:

$$r_A = \frac{dC_{B \cdot S}}{dt} = k_a' C_B C_S \quad \text{Eq. 2.2}$$

onde:

- r_A = velocidade de adsorção da base B, mol B/cm³.s
- $C_{B.S}$ = concentração molar de B na superfície do catalisador, mol sítios/cm³
- k_a' = constante de velocidade de adsorção, mol sítios/cm³.s
- C_B = concentração molar de B, mol B/cm³
- C_S = concentração molar de sítios ácidos vazios no catalisador, mol B/cm³
- t = tempo de adsorção, s

Pelo balanço molar de sítios, temos

$$C_S + C_{B.S} = C_t \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde:

$$C_t = \text{concentração molar total de sítios, mol sítios/cm}^3.$$

Definindo-se as frações de sítios vazios e ocupados com a base como sendo

$$\theta = \frac{C_S}{C_t} \quad \text{e} \quad \theta_{B.S} = \frac{C_{B.S}}{C_t}, \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$\text{e} \quad \text{Eq. 2.5}$$

respectivamente, temos:

$$\frac{d\theta_{B.S}}{dt} = k_a \gamma_B \theta \quad \text{Eq. 2.6}$$

com γ_B representa a fração molar de base, e k_a é a constante específica de velocidade de adsorção dada em s⁻¹. Considerando-se que

$$\theta + \theta_{B.S} = 1, \quad \text{Eq. 2.7}$$

e, integrando-se a equação 2.6, sujeita à condição inicial $t=0$, $\theta_{B.S} = 0$, tem-se:

$$-\ln(1 - \theta_{B.S}) = k_a \gamma_B t \quad \text{Eq. 2.8}$$

Um gráfico de $-\ln(1-\theta_{B,S})$ versus t produzirá uma reta, para casos em que este modelo é representativo. Para situações onde o modelo de superfície homogênea não representa bem o fenômeno de adsorção, e/ou outros fenômenos concorrem para o processo, como por exemplo a presença de fortes efeitos difusivos, um modelo mais complexo deve ser considerado. Neste trabalho, o modelo descrito pela Equação 2.8, é utilizado para a avaliação da constante de velocidade inicial de adsorção.

No modelo simplificado de dessorção, a velocidade de dessorção depende apenas da concentração de sítios ocupados pela base, ou seja,

$$r_D = - \frac{dC_{B,S}}{dt} = k_d' C_{B,S} \quad \text{Eq. 2.9}$$

que após normalização e integração fornece:

$$-\ln(\phi) = k_d' t \quad \text{Eq. 2.10}$$

onde ϕ foi definido como $(q-q_i)/(q_\infty-q_i)$.

- q Massa de piridina adsorvida por área de superfície BET do catalisador, mgPy/m²cat.
- q_i Massa de piridina adsorvida irreversivelmente por área de superfície BET do catalisador, mgPy/ m²cat.
- q_∞ Massa de piridina adsorvida por área de superfície BET do catalisador, no “equilíbrio”, mgPy/m²cat

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 O SISTEMA MICROGRAVIMÉTRICO

O sistema microgravimétrico utilizado no presente trabalho (Figuras 3.1 e 3.2) consiste do dispositivo de pesagem da balança (DPB), modelo Cahn 2000, cujas principais características encontram-se especificadas na Tabela 3.1.

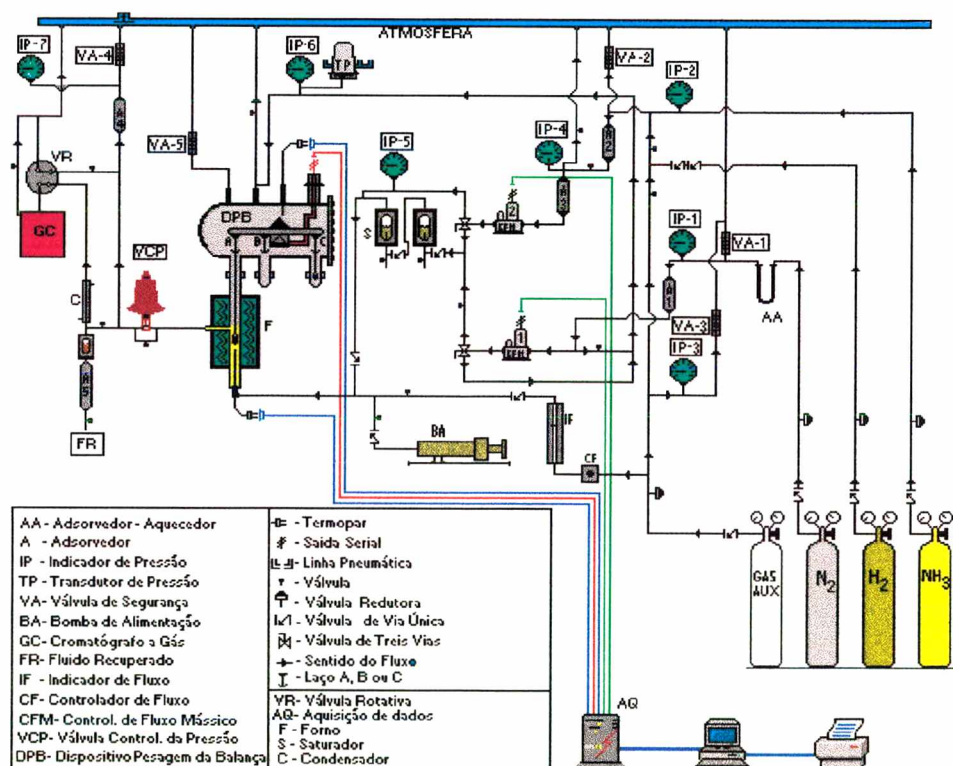


Figura 3.1 - Sistema Microgravimétrico Utilizado para a Adsorção e Dessorção de Bases Orgânicas sobre Catalisadores Ácidos.

Este dispositivo é alojado em uma câmara capaz de suportar altas pressões, confeccionada em aço inoxidável, similar às de vidro projetadas pela Cahn Instruments (Cahn Instruments, 1989). O DPB (Figura 3.3) opera segundo um mecanismo de compensação eletromagnética, altamente sensível a pequenos torques produzidos no braço de pesagem da balança. O tubo do “reator”, também em aço inox, com 45 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro, conecta-se à câmara da balança, e é envolto por um forno tubular Thermcraft, modelo 114-9-3ZV com três zonas de aquecimento, podendo chegar a 1000 °C. Uma haste de vidro de 0,3 mm de diâmetro é utilizada para suspender uma “cestinha” de ouro, local onde é depositada a amostra. A haste é, em geral, conectada ao laço “A” do braço do DPB, que proporciona maior sensibilidade a variações de peso. O laço “B” é usado para variações de peso maiores, e o laço “C” é utilizado para contrabalançar a amostra. Os principais equipamentos e dispositivos auxiliares são também mostrados na Figura 3.1 e 3.2.

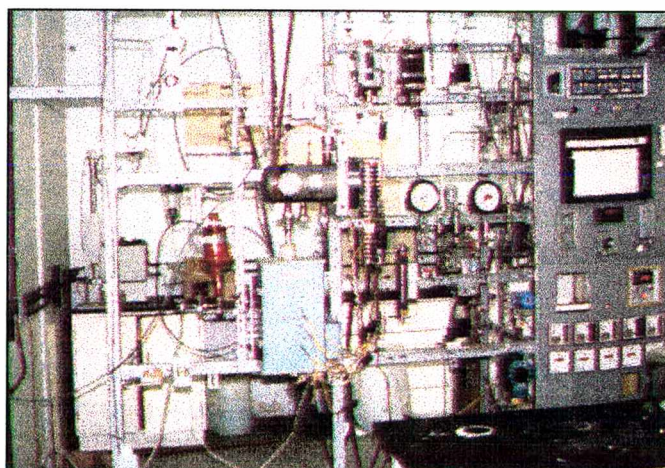


Figura 3.2 - Sistema Microgravimétrico utilizado para a Adsorção e Dessorção de Bases Orgânicas sobre Catalisadores Ácidos.

As linhas de fluxo gasoso são de aço inox; sete indicadores de pressão, quatro adsorvedores, dois saturadores, resistências, termopares (um bem abaixo, a cerca de 10 mm da cestinha com amostra), dois controladores de fluxo mássico, um indicador de fluxo volumétrico, válvulas de segurança, válvulas redutoras etc., estão devidamente distribuídos ao longo da linha. Sobre a câmara da balança tem-se a entrada do gás inerte (nitrogênio), responsável pela manutenção de uma sobrepressão que visa proteger o dispositivo de pesagem (DPB). Uma válvula de controle, acionada pneumaticamente, mantém a pressão do sistema constante.

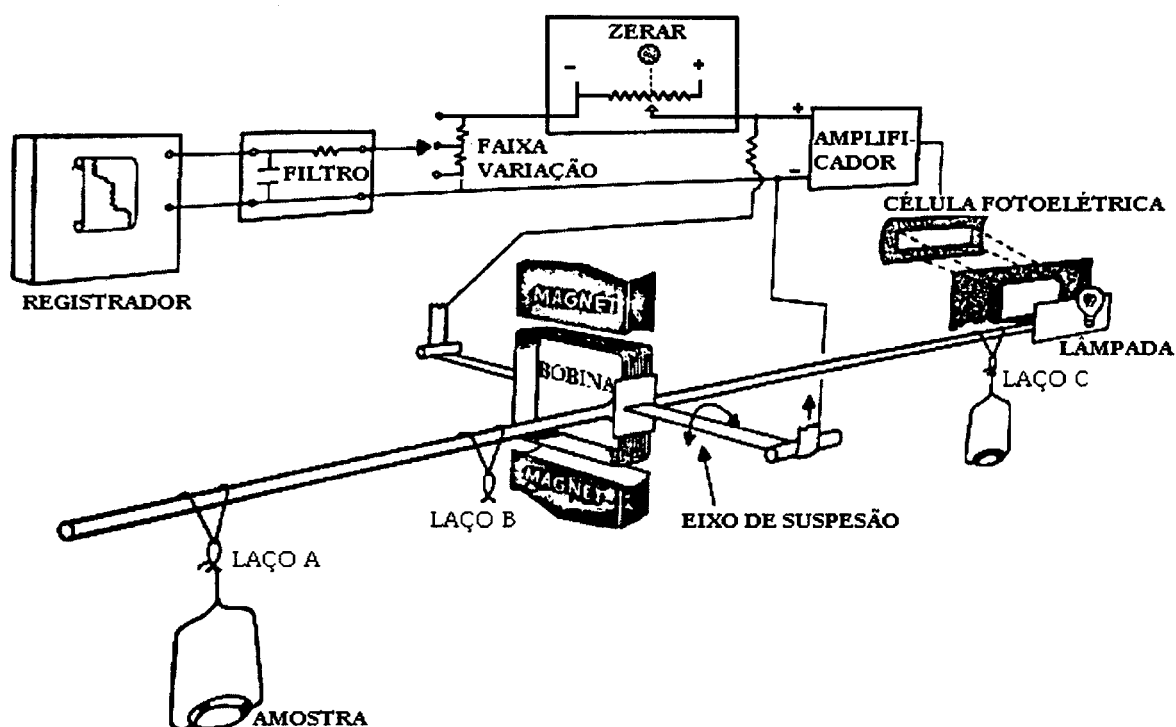


Figura 3.3 - Dispositivo de Pesagem da Microbalança (DPB).

O sistema de aquisição de dados consta de um painel de controle do DPB da microbalança Cahn 2000, um sistema MQLM-01 desenvolvido pela Microquímica Indústria e Comércio Ltda. (Figura A.2), e um microcomputador.

Tabela 3.1 - Especificações do Dispositivo de Pesagem da Balança Cahn 2000 Utilizada.

POSIÇÃO DO BRAÇO	LAÇO A	LAÇO B
Capacidade	1,5 g	3,5 g
Máxima Variação de Peso	100 mg	1,0 g
Sensibilidade Máxima	0,1 μ g	1,0 μ g

Para ser alcançada a sensibilidade máxima prevista na tabela acima, as condições de operação precisam ser as mais ideais possíveis, evitando-se toda sorte de perturbação que possa se manifestar como ruído e alterar o peso da amostra, tais como vibrações, variações de vazão, pressão, etc. No presente trabalho, trabalhou-se com sensibilidade da ordem de 10 μ g, suficiente para os objetivos aqui almejados.

3.2 REAGENTES E CATALISADORES

Os estudos de adsorção e dessorção foram conduzidos com piridina e n-butilamina, cujas características são dadas abaixo:

Piridina - *low water Baker analyzed*, cor: (APHA) 7, resíduo após evaporação: 0,4 ppm, água: 0,002 %, sulfato < 0,0006 %, amônia (como NH₃): 0,0006 %.

n-Butilamina - Vetec -Para síntese, Dosagem mínima 98%, Faixa de ebulição 76 - 78 °C, Água máx 0,5%.

As pressões de vapor das bases nitrogenadas utilizadas foram calculadas segundo a Equação de Antoine e a Equação de Wagner.

As Equações 3.1 e 3.2, propostas por Antoine e por Wagner, respectivamente, (Reid, *et al.*, 1987), foram utilizadas para o cálculo das pressões parciais da piridina (Eq. 3.1 e Eq. 3.2) e n-butilamina (Eq. 3.2). As pressões parciais das bases orgânicas foram calculadas para a faixa de temperatura utilizada nos experimentos para obtenção das frações molares de base, assumindo-se para tanto a existência de equilíbrio termodinâmico no saturador/borbulhador, e está de acordo com prática descrita na literatura (Aguayo *et al.*, 1994; Alerasool *et al.*, 1995; Martins, 1985).

Equação de Antoine:

$$\log P_{vap} = A - \frac{B}{T + C} \quad Eq. 3.1$$

Na equação acima, T é a temperatura em °C e P_{vap} é pressão parcial da base em mmHg. As constantes A , B e C para a piridina são mostradas na Tabela 3.2 (Reid *et al.*, 1987).

Equação de Wagner:

$$\ln P_{vap,r} = \frac{a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^3 + d\tau^6}{T_r} \quad Eq. 3.2$$

onde $\tau = 1 - T_r$. Os valores das constantes a, b, c, d, P_c e T_c são mostrados na Tabela 3.2 (Reid *et al.*, 1987).

Tabela 3.2 - Constantes de Antoine e Wagner utilizadas para o Cálculo das Pressões Parciais da Piridina e n-Butilamina.

Base	A	B	C	a	b	c	d	P_c , bar	T_c , K
Piridina	7	1373,8	215	-7,0769	1,2151	-2,7668	-2,8747	56,3	620,0
n-Butilamina	-	-	-	-7,9167	2,3640	-5,0117	-2,5421	42,0	531,9

O dados de pressão parcial das bases são mostrados na Figura 3.4 e estão de acordo com dados reportados na literatura (Aguayo *et al.*, 1990).

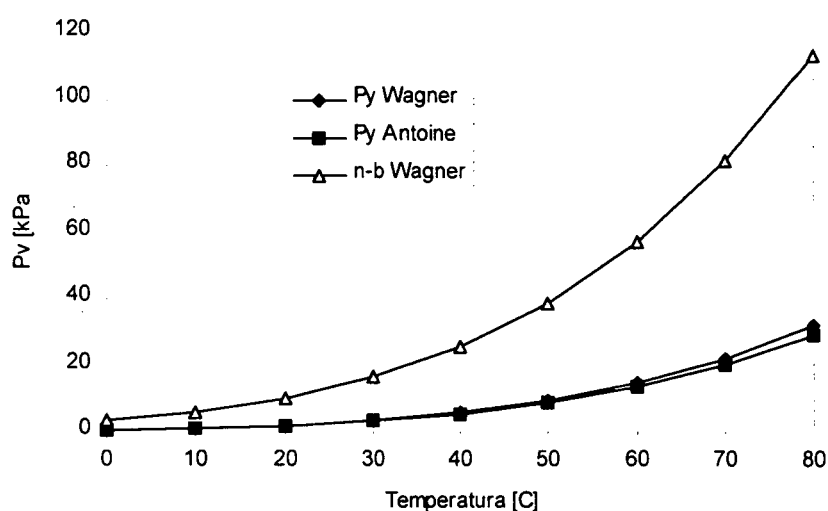


Figura 3.4 - Curvas da Pressão de Vapor da Piridina e n-Butilamina utilizadas para Medidas de Acidez de Catalisadores.

Como podemos observar a pressão de vapor da n-butilamina é substancialmente mais alta do que a piridina.

Neste trabalho foram empregados os seguintes catalisadores:

- Catalisador de craqueamento catalítico (20-30% USY) comercial, obtido da Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRÁS (Refinaria Presidente Getúlio Vargas, REPAR), sendo uma amostra virgem, neste trabalho chamada de FCC-V, uma amostra extraída da unidade em operação, após regeneração, FCC-R, e uma amostra do catalisador desativado, FCC-D. A zeólita que compõe o catalisador de FCC utilizado neste trabalho é do tipo USY (Zeólita Y Ultra Estável), que apresenta um diâmetro de poro de 6 a 9 Å (Figura 3.5). A Tabela 3.3 apresenta dimensão de poros para outras zeólitas de interesse (Monteiro, 1995).

Aluminossilicato cristalino, utilizado na seguinte forma molecular $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{AlO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

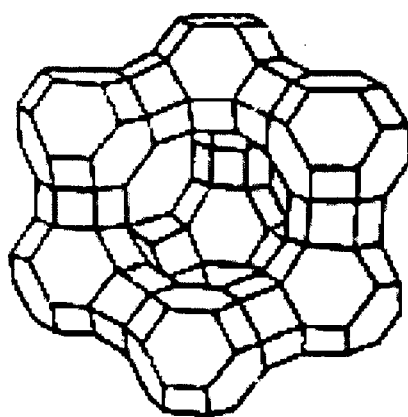


Figura 3.5 - Zeólita do tipo Y

Tabela 3.3 - Dimensão Cristalográfica Principal Aproximada dos Poros e o Número de Átomos de Oxigênio que Forma o Anel de Acesso aos Poros de algumas zeólitas.

Zeólita	Dimensão do Poro (Å)	Átomos do Anel
NaA (LTA)	4,1	8
ZSM-5 (MFI)	5,5	10
Mordenita (MOR)	7,0	12
Faujasitas (FAU) X e Y	7,4	12
AlPO ₄ -8 (AET)	8,7	14
VPI-5 (VFI)	12,1	18
Cloverita (CLO)	13,2	20
JDF-20	14,5	20

- Alumina preparada no Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores Químicos - LABORE, do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

3.2.1 Alumina como Suporte de Catalisadores

As propriedades catalíticas e de adsorção em geral das aluminas vêm sendo estudadas há muito tempo. Porém, só recentemente foram obtidas informações mais detalhadas a respeito das composições e estruturas cristalinas das aluminas de transição.

Devido ao seu grande emprego na indústria cerâmica e de refratários, as aluminas de transição sempre foram importante objeto de estudo.

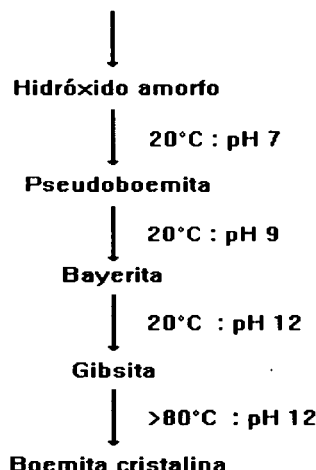
O desenvolvimento dos processos catalíticos heterogêneos, largamente empregados nas indústrias de petróleo e petroquímica, mostrou a grande eficiência das aluminas de transição como suporte para catalisadores, ou diretamente como catalisadores, devido sobretudo à sua natureza ácida aliada ao seu relativo baixo custo e boas propriedades físico-químicas. Como exemplo de alguns processos que fazem uso de catalisadores à base de alumina (Al_2O_3) temos:

Tabela 3.4 - Catalisadores à Base de Alumina utilizados em Diferentes Processos Petroquímicos.

PROCESSO	CATALISADOR
Hidrodesulfurização	$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Reforma Primária	$\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Processo Bender	$\text{NaPbO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Reforma Catalítica	$\text{Pt, Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Processo Claus	Al_2O_3
Desidratação de Etanol	Al_2O_3

As aluminas comerciais são obtidas a partir da bauxita pelo processo Bayer (Kirk-Othmer, 1978), conforme o diagrama abaixo.

Sal de alumínio solúvel + agente precipitante



As aluminas ativadas são preparadas basicamente através de um processo de desidratação térmica de um hidróxido de alumínio (Figueiredo, *et al.*, 1981).

Os hidróxidos de alumínio são classificados em dois grupos: os trihidróxidos, de fórmula geral $\text{Al}(\text{OH})_3$, e os monohidróxidos (ou oxihidróxidos), de fórmula molecular $\text{AlO}(\text{OH})$. Suas procedências estão ilustradas abaixo:

Trihidróxidos { *Gibsita (ou Hidragilita)*
Bayerita
Nordstrandita

Monohidróxidos { *Boemita*
Diaspora

O controle da área superficial e a porosidade de um catalisador heterogêneo é geralmente efetuado controlando-se a formação dos poros do suporte. Alumina, um suporte amplamente usado, pode ser preparada numa grande faixa de áreas superficiais e de tamanhos de poros (Huang *et al.*, 1989 e Ono *et al.*, 1983). Esta versatilidade é em parte devida às diferentes fases que podem ser

produzidas na calcinação do material precursor. Entretanto, a natureza e as formas cristalinas dos intermediários são também importantes.

A preparação da alumina a partir de um sal de alumínio pode envolver as seguintes etapas: precipitação, envelhecimento, filtração, lavagem, secagem e calcinação. Dependendo das condições, é possível precipitar várias formas de hidróxido ou oxihidróxido de alumínio, sendo que as mais comuns são: gibsite (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$), bayerita (β - $\text{Al}(\text{OH})_3$), e pseudoboemita, conforme foi ilustrado no diagrama.

Os sais de alumínio mais usados para a obtenção do hidróxido são o aluminato de sódio (NaAlO_2) e o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), que são obtidos a partir da bauxita pelo tratamento com soda cáustica ou ácido sulfúrico, respectivamente. Nos dois casos a precipitação do hidróxido ocorre pela neutralização da solução do sal de alumínio com um ácido (CO_2 ou HNO_3 , para o caso do aluminato de sódio) ou com uma base (NH_3 , NH_4OH ou NH_4HCO_3 , para o caso do sulfato de alumínio).

Durante a preparação dos hidróxidos, mesmo uma pequena variação no pH da solução-mãe pode causar uma supersaturação e, conseqüentemente, uma precipitação rápida. Como resultado, as partículas precipitadas geralmente são de tamanho coloidal e têm uma ordem cristalina baixa. O hidróxido de alumínio é hidrofílico. Em suspensões coloidais concentradas, ele coagula facilmente a gel.

As propriedades das aluminas estão intimamente relacionadas com a estrutura e a morfologia do hidróxido que lhes deu origem. Uma vez formado, o hidróxido individual precipitado pode ser envolvido em vários processos como:

recristalização sem mudança da estrutura cristalina como resultado da dissolução de pequenos cristais e crescimento de cristais maiores, recristalização para uma nova forma cristalina mais estável, cimentação de partículas pequenas para formação de agregados, e a fratura de partículas pequenas. Os primeiros três processos geralmente levam a uma diminuição na área superficial específica do hidróxido, enquanto que a última tende a aumentá-la. O controle da natureza e do tamanho da partícula do hidróxido intermediário pode ser efetuado durante a precipitação e o envelhecimento, e estes controlam o tamanho dos poros e a área superficial do sólido (Huang *et al.*, 1989; Ono *et al.*, 1983). A secagem e a calcinação subsequentes podem induzir transformações posteriores na textura final da alumina. A preparação do hidróxido envolve sucessivas etapas de lavagem do produto para a retirada do cátion (Na^+) ou do ânion (SO_4^-) provenientes dos reagentes, que sempre ficam ocluídos na massa do precipitado. A presença de quantidades elevadas dos íons pode prejudicar em muito a eficiência da alumina obtida a partir do hidróxido, quer como catalisador, quer como suporte.

Os hidróxidos de alumínio perdem água durante o aquecimento, dando origem a distintas aluminas de transição, de acordo com o processo de aquecimento utilizado. Dependendo do tipo de alumina que se deseja obter, é necessário preparar um tipo específico de hidróxido de alumínio. Assim sendo, a etapa de preparação do hidróxido é extremamente importante na obtenção de uma alumina. O pH do meio reagente, a temperatura de reação ou de envelhecimento, o tratamento térmico ou hidrotérmico a que é submetido o produto, e o uso de sementes de cristalização são apenas alguns fatores que influenciam na produção de um determinado tipo de hidróxido de alumínio.

Apesar de existirem sete tipos de aluminas de transição, apenas duas são de interesse para a preparação de catalisadores, a γ -alumina e a η -alumina. A α -alumina (corindon) é largamente empregada na indústria de cerâmica, refratários e alumínio.

Tanto a η - quanto a γ -aluminas possuem as características desejáveis para serem utilizadas como suporte para catalisadores. No entanto, a γ -alumina apresenta uma resistência mecânica maior e menor tendência à sinterização do que a η -alumina, sendo preferida a esta última para a utilização em unidades industriais.

Sendo a γ -alumina obtida através da desidratação direta da bayerita, a partir de 450 °C, é natural que se deseje obter um hidróxido de alumínio com a estrutura cristalina da boemita.

As aluminas produzidas no laboratório e utilizadas no presente trabalho foram preparadas de precipitados formados pela mistura de soluções de nitrato de alumínio aquoso e amônia, na ausência de aditivos (Huang *et al.*, 1989), conforme descrito a seguir.

3.2.2 Método de Preparação da Alumina

Uma solução de nitrato de alumínio foi preparada a partir da dissolução de 183,75 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de Alumínio Vetec) em um litro de água

destilada. Cento e cinquenta ml de $\text{NH}_3(\text{aq.})$ (Amônia Vetec) foram diluídos com água até um volume de um litro de solução estoque de amônia.

As aluminas foram então preparadas a partir de uma solução inicial de pH igual a 9, obtida pela adição da solução estoque de amônia à água. O hidróxido de alumínio foi então precipitado pela adição simultânea das soluções de nitrato de alumínio e de amônia ao recipiente de reação agitado contendo a solução inicial (a proporção entre o volume da solução inicial e da final foi de aproximadamente 0,15:1,0). Durante a adição dos reagentes o pH foi mantido constante ($\text{pH}=9$); o precipitado foi então envelhecido sem agitação na solução pelo período de 24 horas, e o precipitado foi filtrado a vácuo.

A secagem foi realizada em estufa, numa temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$, por 22,5 h. A calcinação para a transformação do hidróxido de alumínio em alumina foi realizada em uma mufla à temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas, usando baixo fluxo de ar comprimido.

A distribuição do tamanho de poros foi medida pelo método da intrusão de mercúrio, utilizando-se um porosímetro Autopore II 9220 V1.07 (Tabela 3.6).

3.2.3 Caracterização do Material Utilizado

Os catalisadores foram caracterizados para determinação da superfície específica e distribuição de tamanho de poros. As Tabelas 3.5 e 3.6 abaixo resumem os resultados obtidos pela técnica de BET e Porosimetria de mercúrio.

A técnica de BET consiste em se fazer adsorção de múltiplas camadas de nitrogênio sobre a uma amostra sob vácuo, à temperatura de nitrogênio líquido e, portanto, fornece informações até o nível de microporos. A análise de BET da alumina foi realizada no próprio laboratório, e as amostras de catalisadores FCC, bem como os ensaios de porosimetria de mercúrio foram realizados no Laboratório de Materiais do CTMSP/ARAMAR, São Paulo.

Tabela 3.5 - Resultados da Análise de Superfície Específica pelo Método B.E.T.

Catalisador	Área (m ² /g)	Erro (m ² /g)
γ-Alumina	172,0	8,6
FCC-Virgem	220,4	6,9
FCC-Desativado	128,4	1,1
FCC-Regenerado	153,3	0,6

Para as análises de porosimetria de mercúrio foi utilizado um porosímetro Autopore II 9220 V1.07, com capacidade de pressão de mercúrio de até 60 000 psia.

Tabela 3.6 - Resultados da Análise de Porosimetria de Mercúrio.

Catalisador	Área (m ² /g)	Volume (ml/g)	Dens. Bulk (g/ml)	Dens. Apar. (g/ml)	Diâm. Méd. do Poro (μm)
γ-Alumina ¹	227,0	0,82	0,86	2,91	1,20
FCC-V	49,2	0,70	0,80	1,82	11,69
FCC-D	55,6	0,75	0,81	2,08	16,31
FCC-R	54,0	0,75	0,78	1,87	15,57

¹ Dados obtidos com alumina preparada em outra batelada, pelo mesmo procedimento.

3.3 PROCEDIMENTO OPERACIONAL

Utilizou-se em cada experimento cerca de 60 mg de catalisador. Antes dos experimentos de adsorção, as amostras foram submetidas a um fluxo de N_2 à temperatura de cerca de 200 °C até peso constante no reator microgravimétrico (A perda de peso da amostra em cada experimento está mostrada na última coluna das Tabelas 4.1 e 4.2). Observa-se nesta etapa diminuição do peso da amostra proveniente da perda de água e/ou outras substâncias fracamente adsorvidas.

Após a desidratação da amostra, a adsorção da base nitrogenada é conduzida até peso constante (Variação de peso $< 1\%$ em meia hora de experimento) da amostra. Os experimentos foram conduzidos à temperatura constante de $200 \pm 0,5$ °C para evitar a adsorção física da base (Mieville e Meyers, 1982; Aguayo *et al.*, 1990). Utilizou-se duas correntes de N_2 , uma pura, na vazão de 95 cm³/min, entrando pelo topo da balança e servindo como de gás de arraste para que os vapores da base não cheguem até o dispositivo de pesagem da balança, e outra, com vazão de 65 cm³/min passando por um saturador/borbulhador contendo no seu interior a base em estudo. O saturador era mantido à temperatura constante, pelo uso de um controlador de temperatura, e um termopar inserido no saturador/borbulhador. A vazão da mistura sobre a amostra de catalisador era de 160 cm³/min, e a temperatura da amostra era mantida constante durante as etapas de adsorção e dessorção. Uma vez que a amostra de catalisador alcançasse o equilíbrio, ou seja, seu peso se mantivesse constante, iniciava-se o processo de dessorção, fazendo-se com que o gás que passava pelo

saturador fosse desviado do saturador para um *by-pass*, e enviando-se um fluxo contendo N₂ puro, diminuindo-se assim a pressão parcial da base até zero.

A dessorção era realizada nas mesmas condições de temperatura e fluxo de gás da adsorção, e encerrada quando o peso da amostra não variava mais significativamente. Os resultados eram visualizados na tela do microcomputador e simultaneamente gravados num arquivo, de onde eram posteriormente recuperados para tratamento em uma planilha eletrônica. O programa para a aquisição de dados foi escrito no laboratório, visando atender as necessidades de interação com a placa de aquisição de dados e a unidade de controle da microbalança. Alguns detalhes do sistema de aquisição de dados utilizado são descritos no Apêndice B.

Capítulo 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 MEDIDAS DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

As medidas de área superficial pelo método de BET dos catalisadores utilizados neste trabalho, mostradas na Tabela 3.5, indicam que o catalisador de FCC virgem sofre grande perda de área específica quando desativado pelo processo de craqueamento catalítico, passando de 220 m²/g para 128 m²/g. Parte desta área é recuperada com o processo de regeneração (eliminação de coque), passando a cerca de 153 m²/g. Isto pode ser facilmente explicado pela recuperação de poros bloqueados pela formação de coque.

Combinando os resultados discutidos acima com a análise de porosimetria de mercúrio, concluímos que os sítios mais afetados pela desativação por coqueificação são aqueles localizados nos microporos do catalisador, visto que a área específica medida por porosimetria é semelhante para todas as amostras, isto é, varia de 49 m²/g no catalisador FCC-V para 57 m²/g no FCC-D e 54 m²/g no FCC-R. A grande diferença entre a área medida pelos dois métodos deixa claro que o mercúrio não é capaz de penetrar nos poros menores, em princípio acessíveis ao nitrogênio. Isto pode ser também constatado pela distribuição do tamanho dos poros medida pelo método de porosimetria, pois o mercúrio só consegue penetra nos macroporos

(Ver Tabela 3.6). Pelas considerações acima, optou-se por reportar os resultados de adsorção das bases estudadas com base na área medida pelo método BET.

4.2 EXPERIMENTOS MICROGRAVIMÉTRICOS

Os resultados experimentais obtidos com a adsorção de piridina estão mostrados nas Figuras 4.1 a 4.9, e Figuras 4.10 a 4.14 para n-butilamina. As ordenadas foram obtidas dividindo-se a massa de base adsorvida/dessorvida pela massa de amostra utilizada e pela superfície específica BET do catalisador; as abcissas representam o tempo de adsorção/dessorção após a estabilização das condições de operação. O tempo $t=0$ representa o início da adsorção/dessorção, descontado o tempo morto desde a abertura da válvula de alimentação da base/ N_2 até a chegada da base na amostra (aprox. 20 segundos). Todos os experimentos foram conduzidos à pressão atmosférica e temperatura de 200-202 °C. Oscilações na temperatura do forno, devido à sua grande capacidade térmica, provocaram oscilações de temperatura da amostra de $\pm 0,5$ °C. As principais variáveis de operação estão indicadas juntamente com as figuras abaixo. Cada figura mostra três gráficos: a parte (a) representa a curva de adsorção e dessorção da base, onde é mostrado a quantidade adsorvida até que o equilíbrio seja alcançado. A forte inclinação inicial mostra que há uma rápida adsorção, que é seguida por um período relativamente longo até que se sature a superfície. O valor final é indicado juntamente com a estimativa de erro, calculado com base na variação (ruído) observado durante os experimentos. Apenas uma pequena fração dos pontos medidos é indicada, para melhor visualização da figura. Segue-se à curva de adsorção a curva de dessorção, obtida com a supressão da

alimentação da base, em corrente de nitrogênio puro. Também é indicado o valor final alcançado após o equilíbrio; na parte (b) são mostrados os gráficos obtidos pela linearização do modelo de superfície lisa e homogênea de adsorção. Estes gráficos possibilitam a avaliação da adequação do modelo simplificado de adsorção descrito no Capítulo 2. Na parte (c) são mostrados os gráficos do modelo linearizado para a curva de dessorção.

A acidez do catalisador foi calculada em miliequivalentes de base orgânica por grama de catalisador (meq Base/g cat.), com base no Manual de Caracterização de Catalisadores (Comissão de Catálise do IBP, 1995), de acordo com a expressão

$$Ac = \frac{q_i \cdot 1000}{P_a \cdot MW_B} \quad Eq. 4.1$$

onde Ac é a acidez total do catalisador, q_i é a quantidade de base adsorvida irreversivelmente sobre o catalisador, P_a é o peso da amostra de catalisador e MW_B o peso molecular da base.

4.2.1 Adsorção/Dessorção de Piridina

As figuras a seguir mostram os experimentos de adsorção seguidos de dessorção de piridina para os quatro catalisadores estudados.

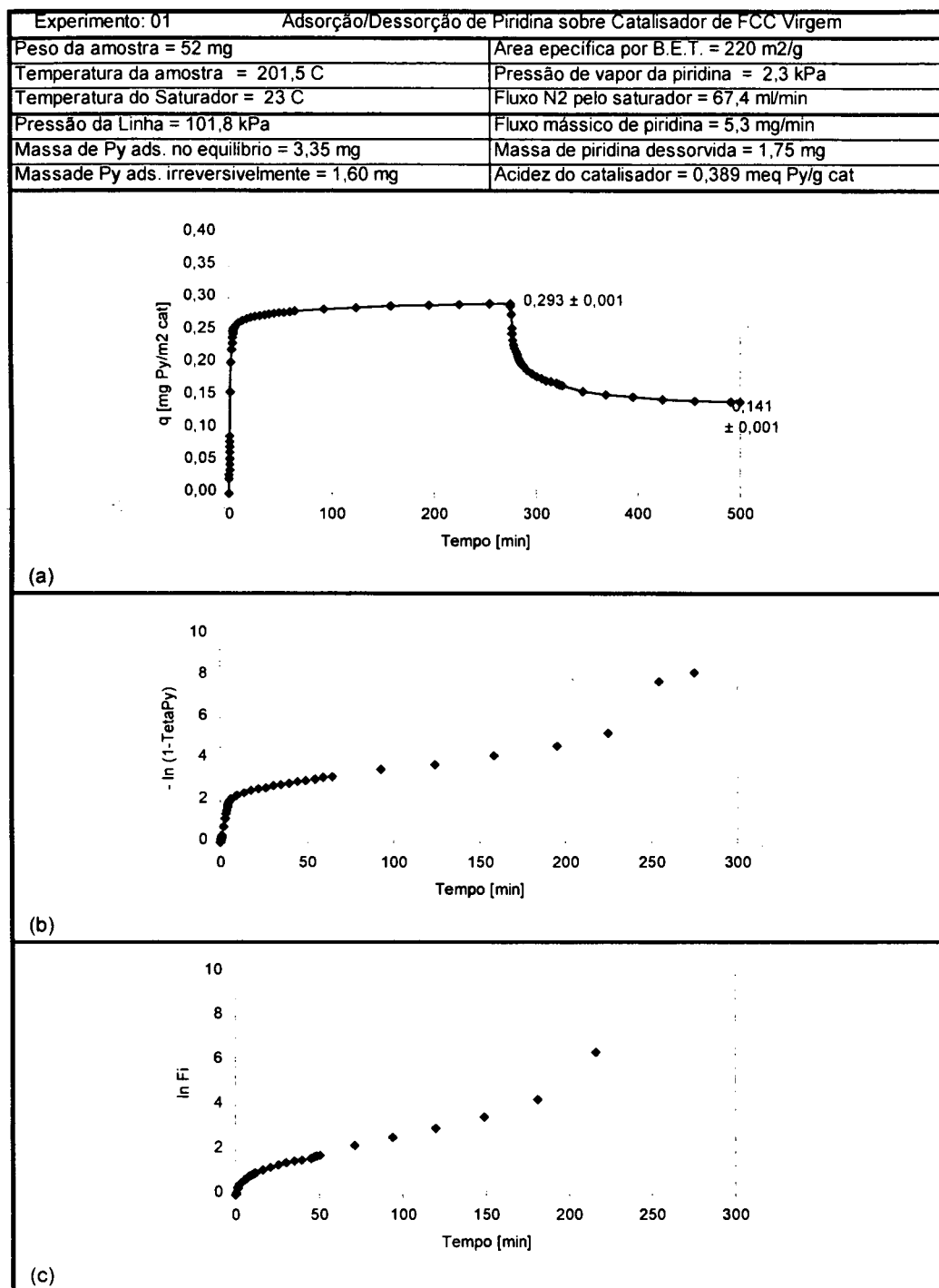


Figura 4.1 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Virgem (FCC-V) para $y_{Py} = 0,022$ e 201,5 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

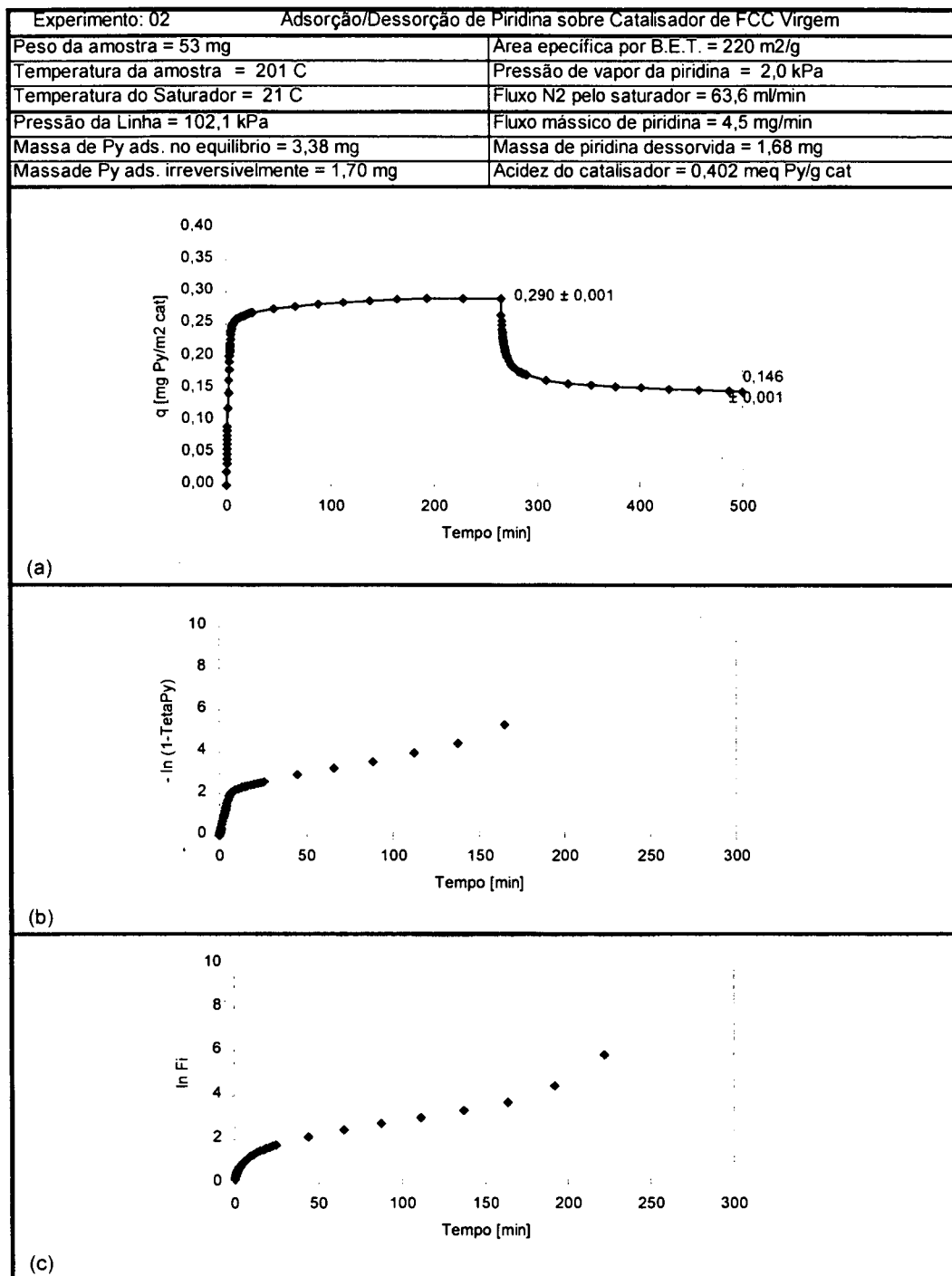


Figura 4.2 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Virgem (FCC-V) para $y_{Py} = 0,019$ e $201,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

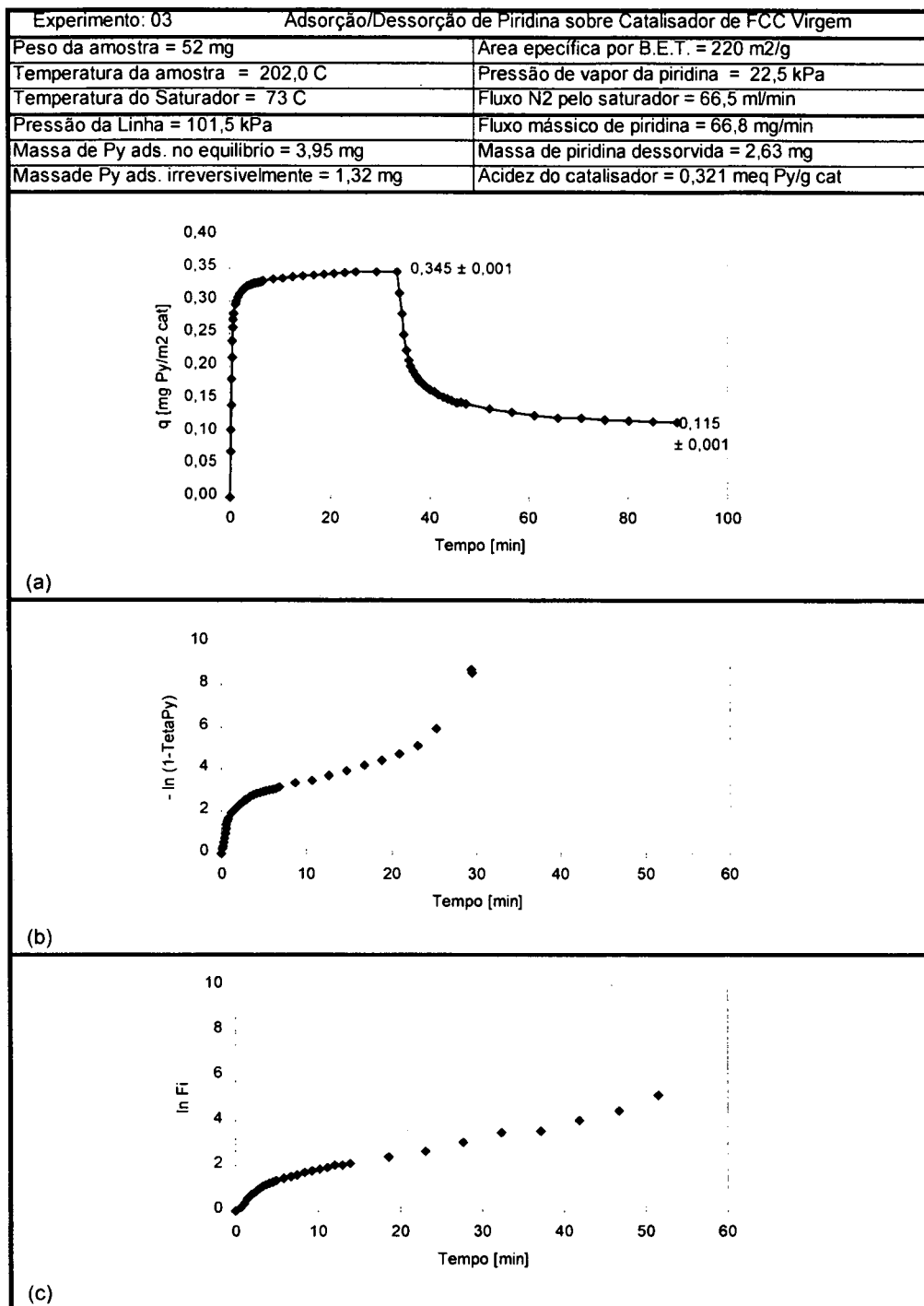


Figura 4.3- Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Virgem (FCC-V) para $y_{Py} = 0,221$ e 202,0 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

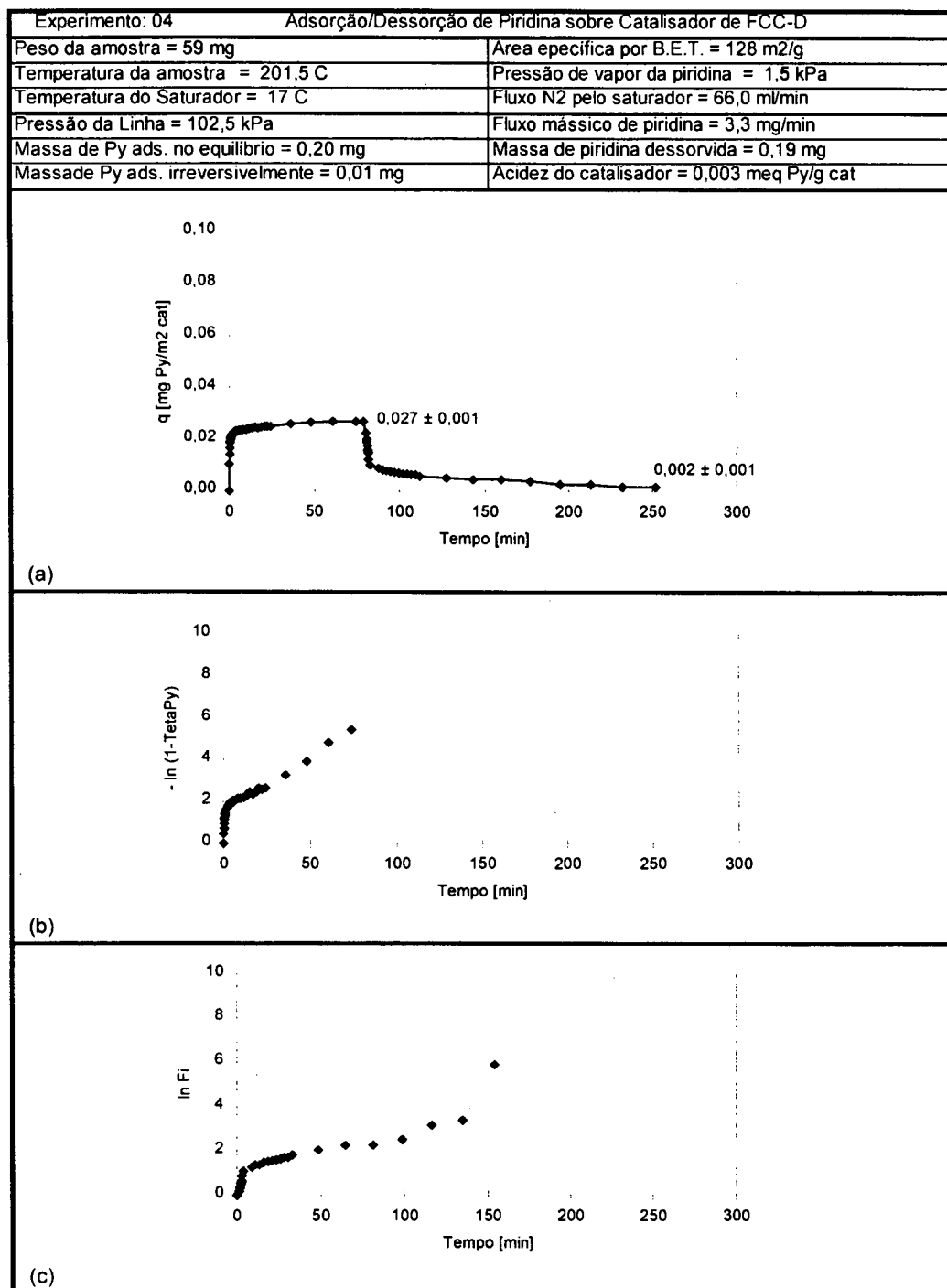


Figura 4.4 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Desativado (FCC-D) para $y_{Py} = 0,015$ e 201,5 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

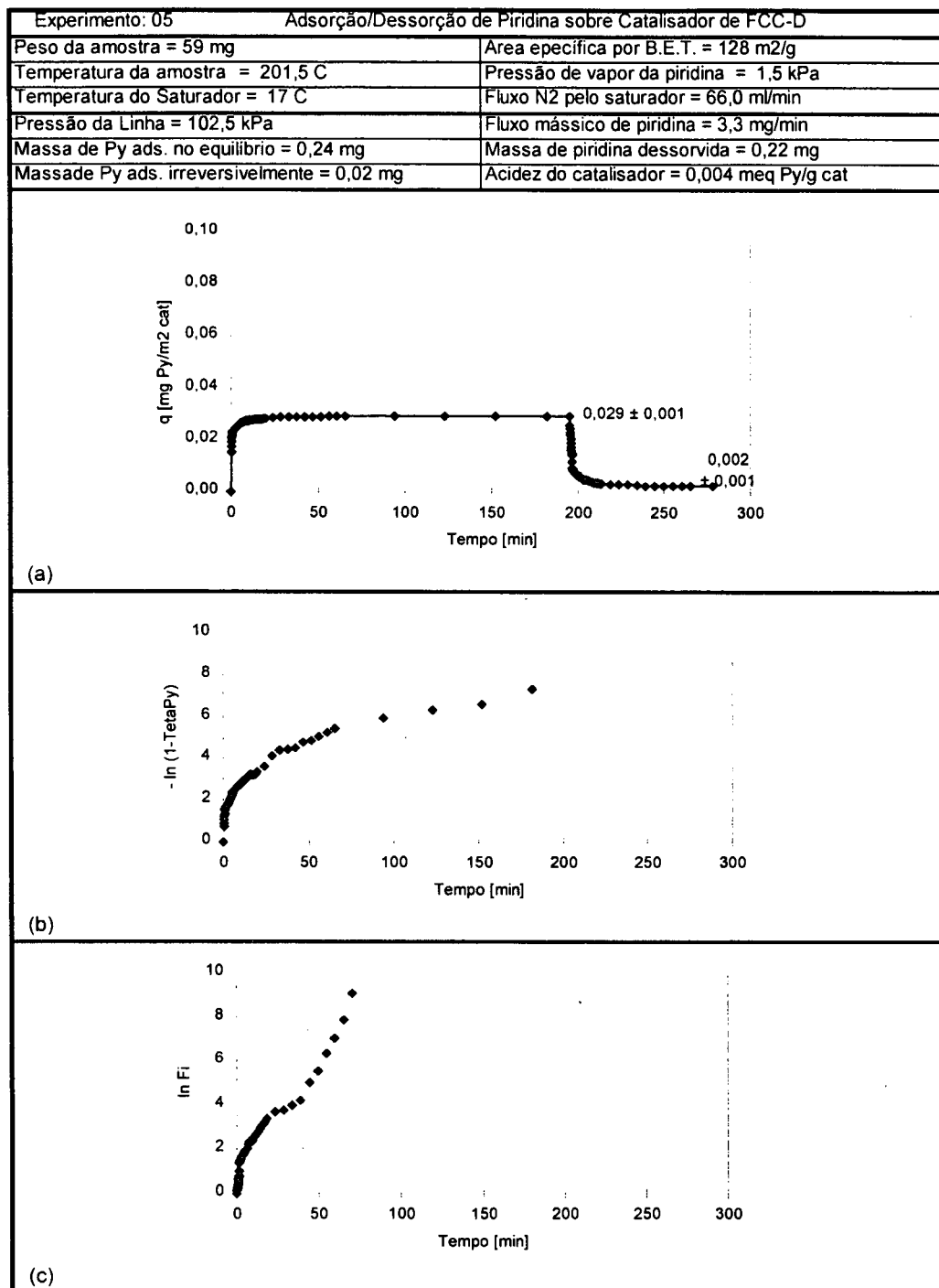


Figura 4.5 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Desativado (FCC-D) para $y_{Py} = 0,015$ e 201,5 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

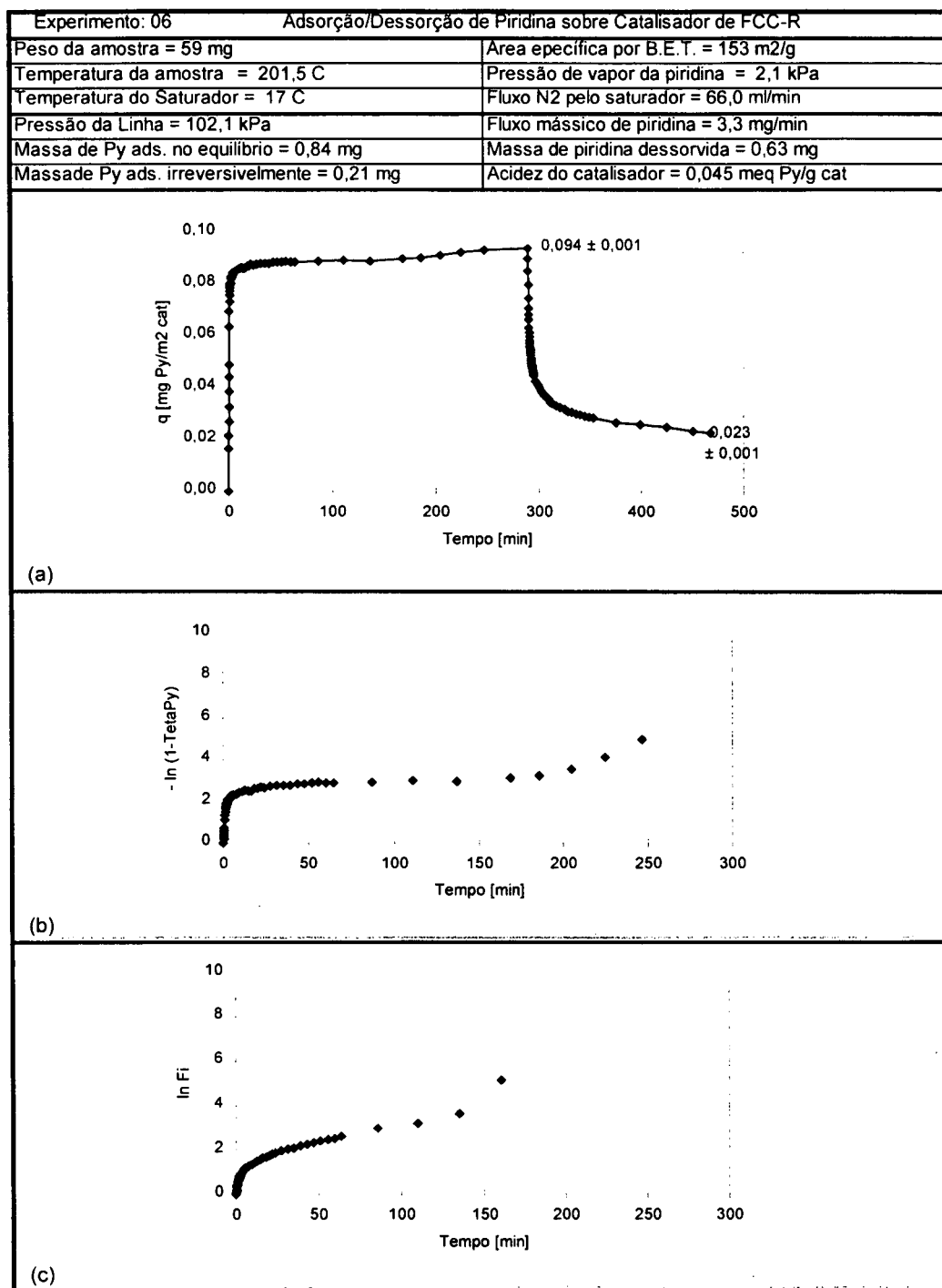


Figura 4.6 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Regenerado (FCC-R) para $y_{Py} = 0,020$ e 201,5 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

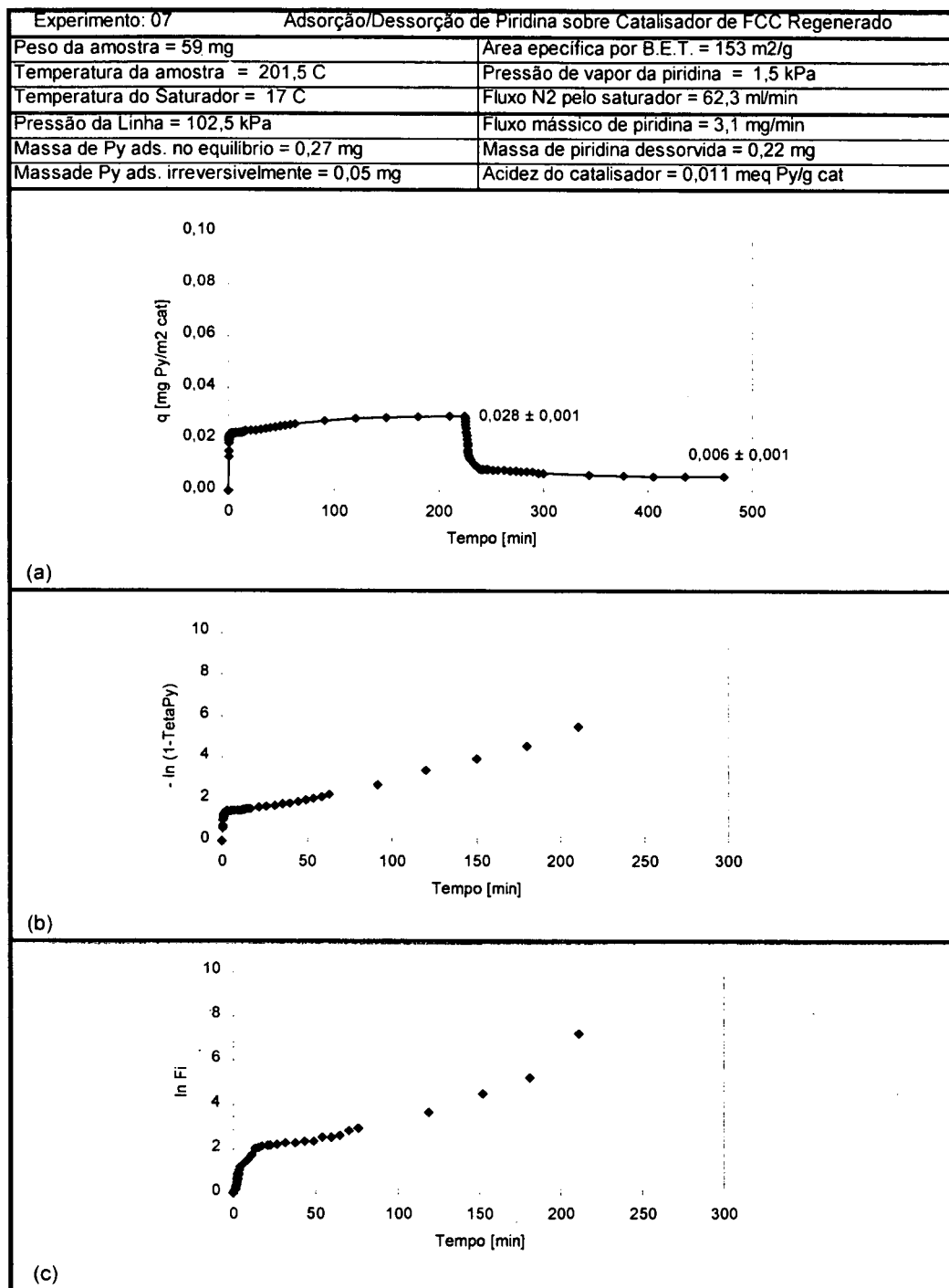


Figura 4.7 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador de FCC Regenerado (FCC-R) para $y_{py} = 0,015$ e 201,5 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

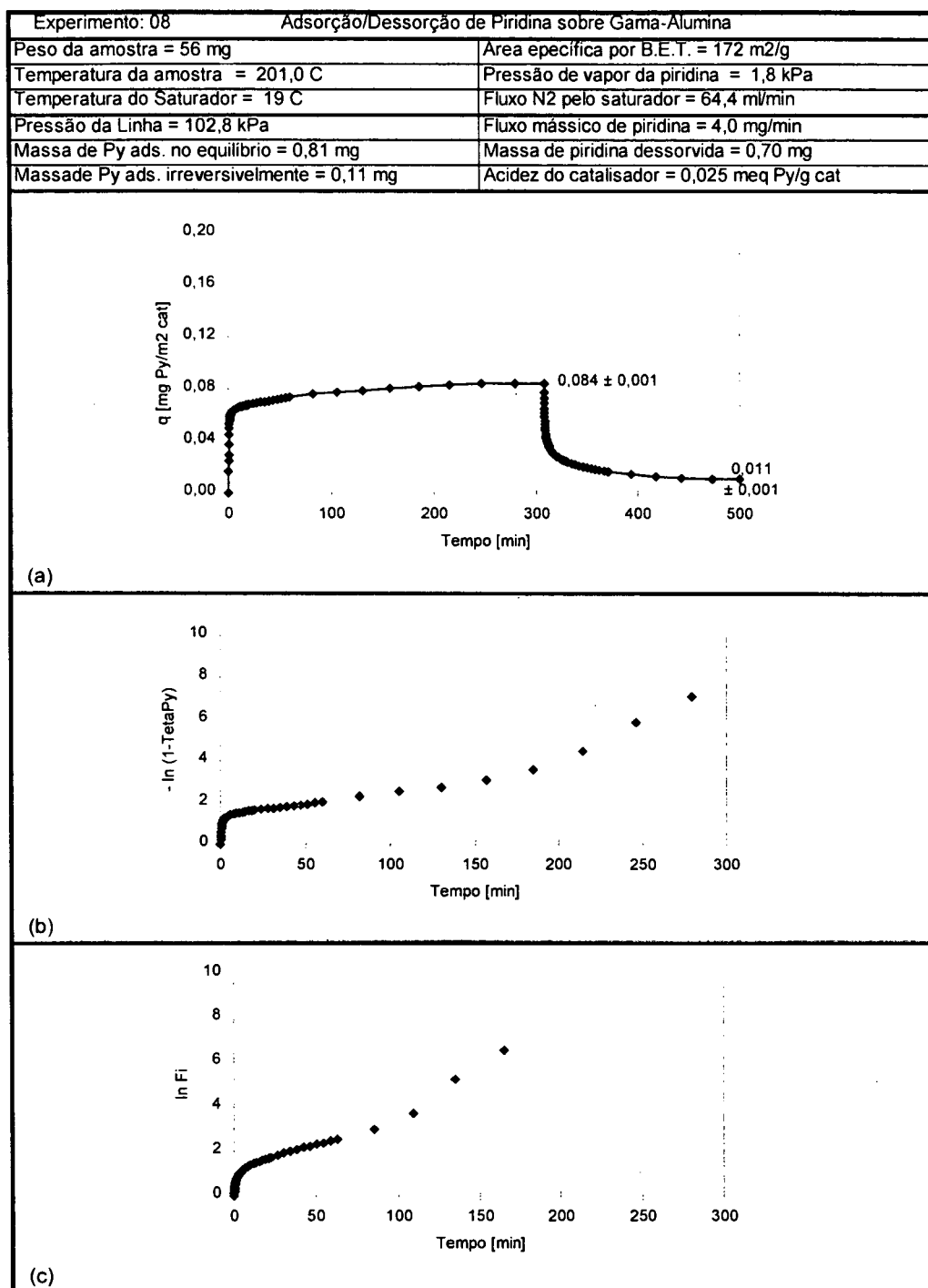


Figura 4.8 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $y_{\text{Py}} = 0,017$ e 201,0 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

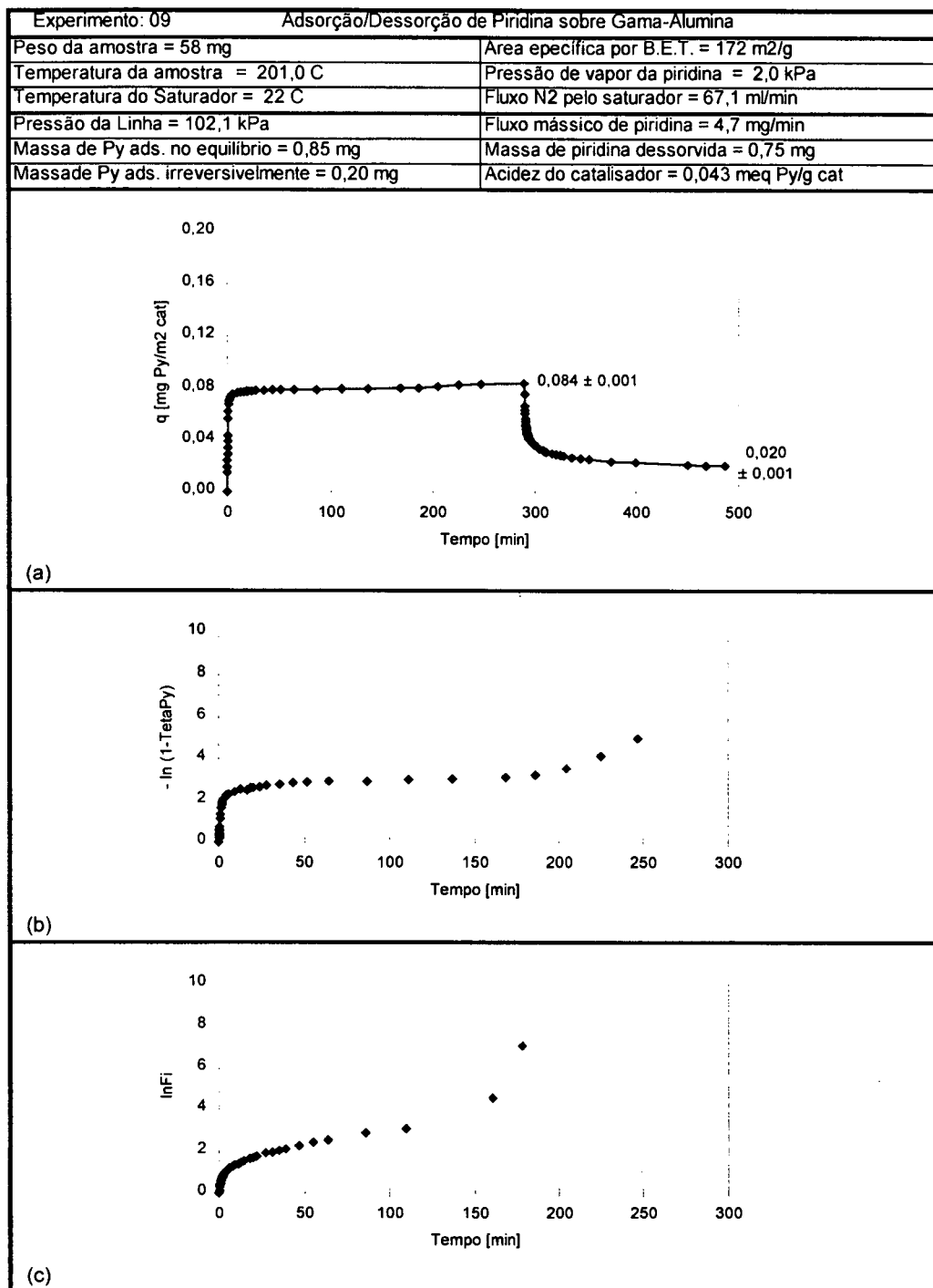


Figura 4.9 - Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $y_{\text{Py}} = 0,019$ e $201,0\text{ }^\circ\text{C}$. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

Os testes em branco mostram que não houve adsorção no aparato experimental e na cestinha de suporte do catalisador em níveis que pudessem interferir nos experimentos.

A Tabela 4.1 sumariza alguns dos principais resultados obtidos para a piridina, e a Tabela 4.2 mostra os resultados obtidos para a n-butilamina. São mostrados os resultados obtidos com quatro diferentes catalisadores. Os resultados são tabulados em função da temperatura de operação e da fração molar de base, y_B , obtida com base na pressão de vapor calculada; q_0 indica a quantidade de base orgânica adsorvida retida pela amostra, após alcançado o equilíbrio; q_i indica a quantidade de base orgânica adsorvida irreversivelmente, nas condições do experimento; Δq representa a quantidade de base orgânica dessorvida sob pressão parcial zero de base orgânica, sob fluxo de N_2 . A acidez total, medida em miliequivalentes de base orgânica por grama de catalisador, foi calculada conforme recomendado pelo Manual de Caracterização de Catalisadores (Comissão de Catálise do IBP, 1995). As constantes de velocidade inicial de adsorção e dessorção foram calculadas com base no ajuste linear das Equações 2.8 e 2.10, para os dados obtidos no primeiro minuto de adsorção e no primeiro minuto de dessorção. A perda de peso da amostra quando aquecida à temperatura de operação é indicada como percentagem do peso da amostra original.

Tabela 4.1 - Sumário dos Resultados Obtidos nos Experimentos de Adsorção e Dessorção de Piridina sobre Diferentes Catalisadores.

Exp	Catal.	T [°C]	y _{Py}	q ₋ [mg Py/m ² cat]	q _i [mg Py/m ² cat]	Δq [mg Py/m ² cat]	Acidez [meq. Py/g cat]	k _a [s ⁻¹]	k _d [s ⁻¹]	Perda de peso [%]
01	FCC-V	201,5	0,022	0,293	0,141	0,152	0,389	0,179	0,0033	13,3
02 [†]	FCC-V	201,0	0,019	0,290	0,146	0,144	0,402	0,185	0,0073	11,6
03	FCC-V	202,0	0,221	0,345	0,115	0,230	0,321	0,119	0,0052	13,3
04	FCC-D	201,5	0,015	0,027	0,002	0,025	0,003	0,077	0,0038	1,7
05 [†]	FCC-D	201,5	0,015	0,029	0,002	0,027	0,004	0,080	0,0084	1,7
06	FCC-R	201,5	0,020	0,094	0,023	0,071	0,045	0,147	0,0085	1,7
07 [†]	FCC-R	201,5	0,015	0,028	0,006	0,022	0,011	0,070	0,0030	1,7
08	γ-Al ₂ O ₃	201,0	0,017	0,084	0,011	0,073	0,025	0,142	0,0106	6,6
09 [†]	γ-Al ₂ O ₃	201,0	0,019	0,084	0,020	0,064	0,043	0,138	0,0088	3,3
10	Branco		0,020	< 30μg	-	-	-	-	-	-

4.2.2 Adsorção/Dessorção de n-Butilamina

A seguir são mostrados os resultados obtidos nos experimentos de adsorção/dessorção de n-butilamina para os quatro catalisadores estudados.

[†] Experimento realizado em condições semelhantes ao experimento anterior.

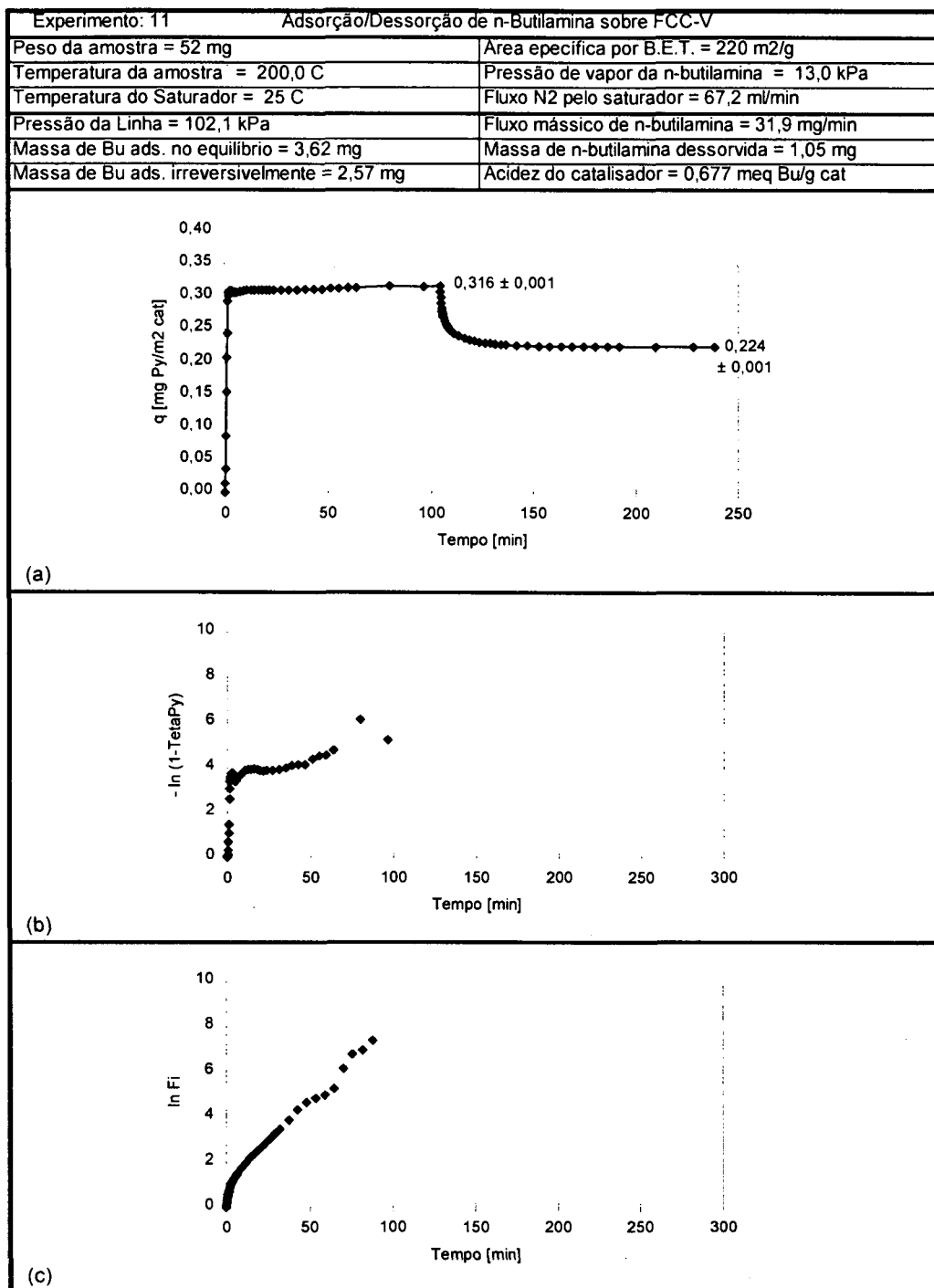


Figura 4.10 - Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre Catalisador de FCC Virgem (FCC-V) para $y_{Bu} = 0,127$ e 200,0 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

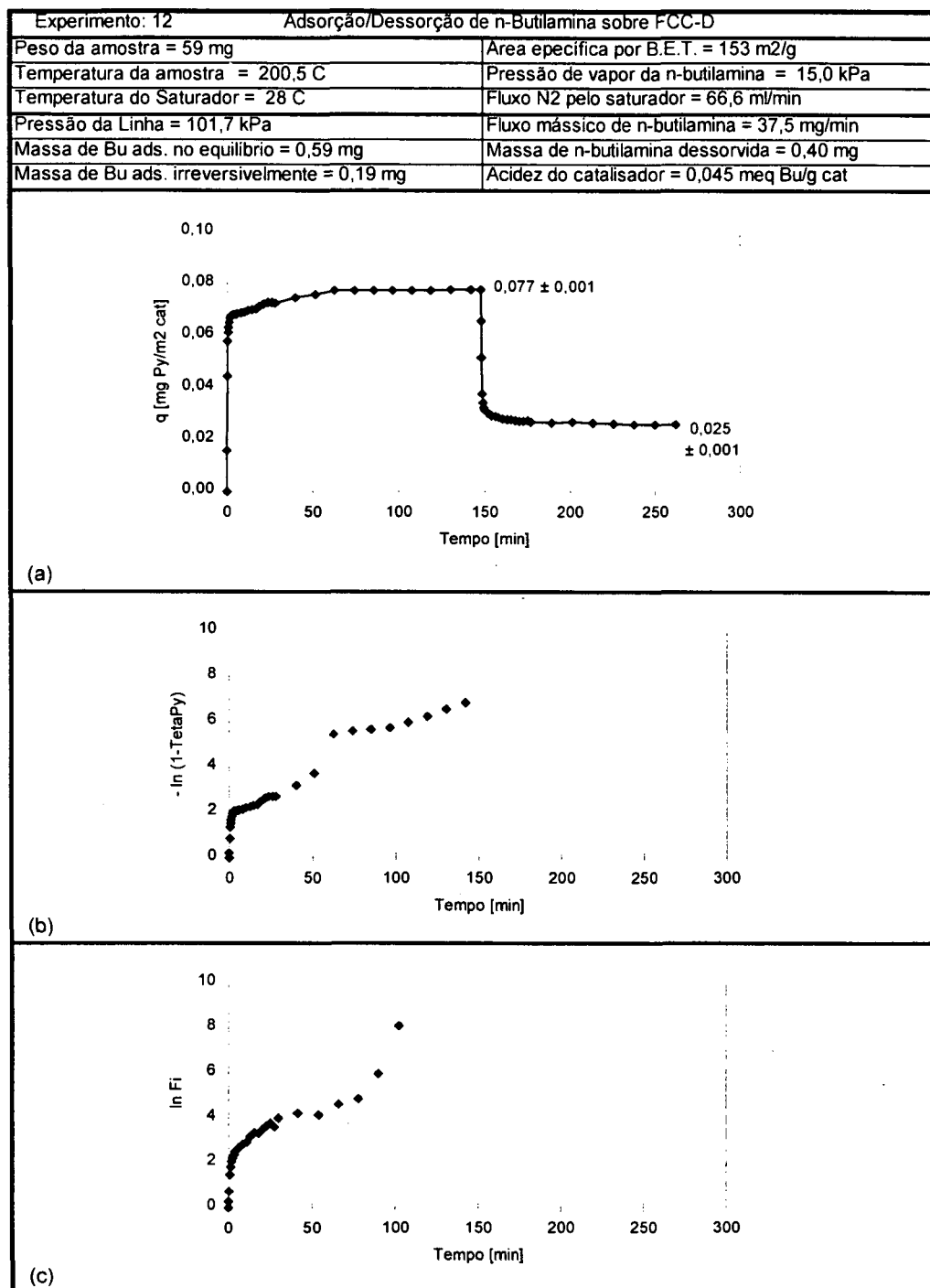


Figura 4.11 - Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre Catalisador de FCC Desativado (FCC-D) para $y_{Bu} = 0,147$ a 200,5 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

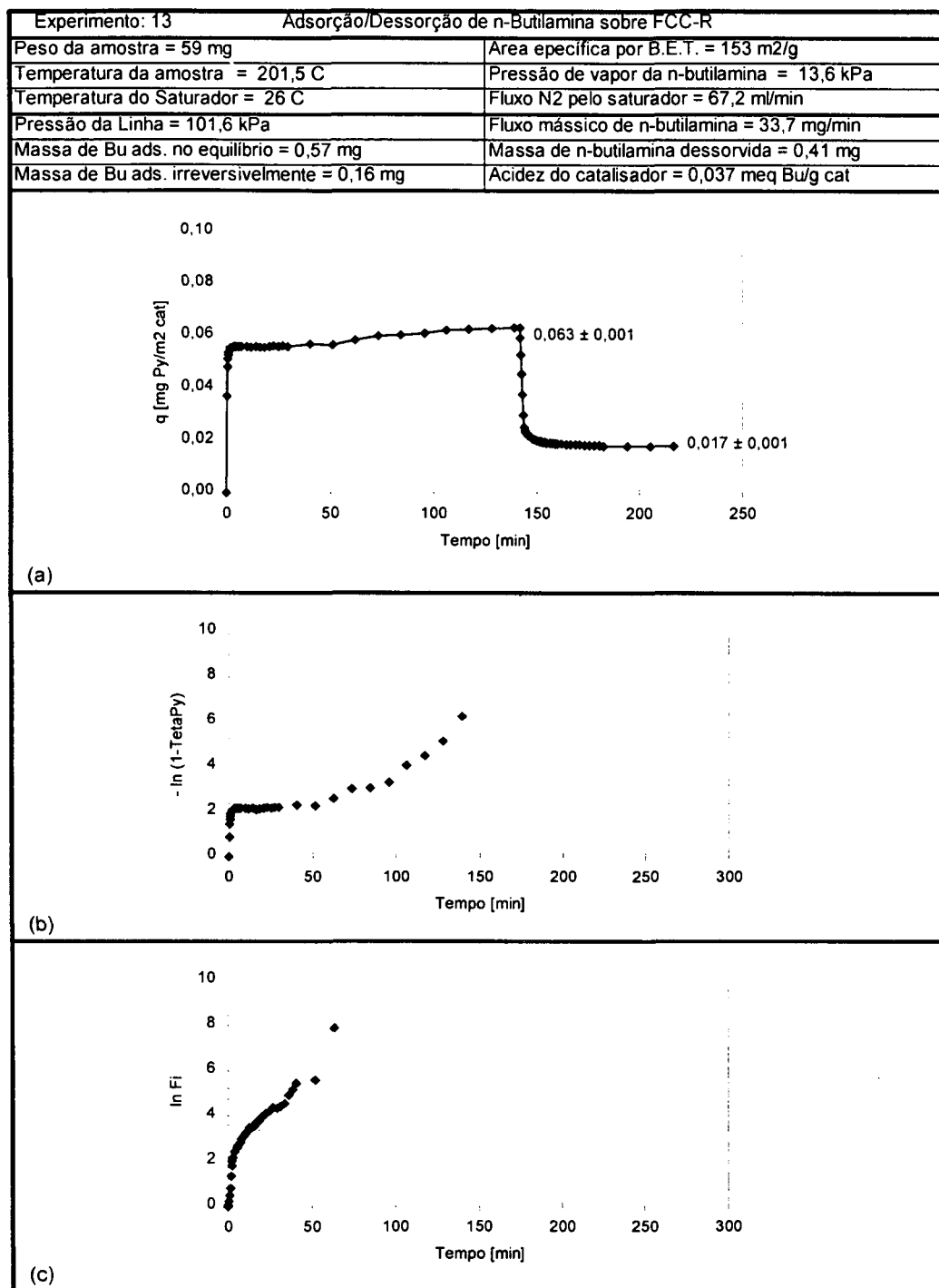


Figura 4.12 - Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre Catalisador de FCC Regenerado (FCC-R) para $y_{Bu} = 0,133$ a 201,5 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

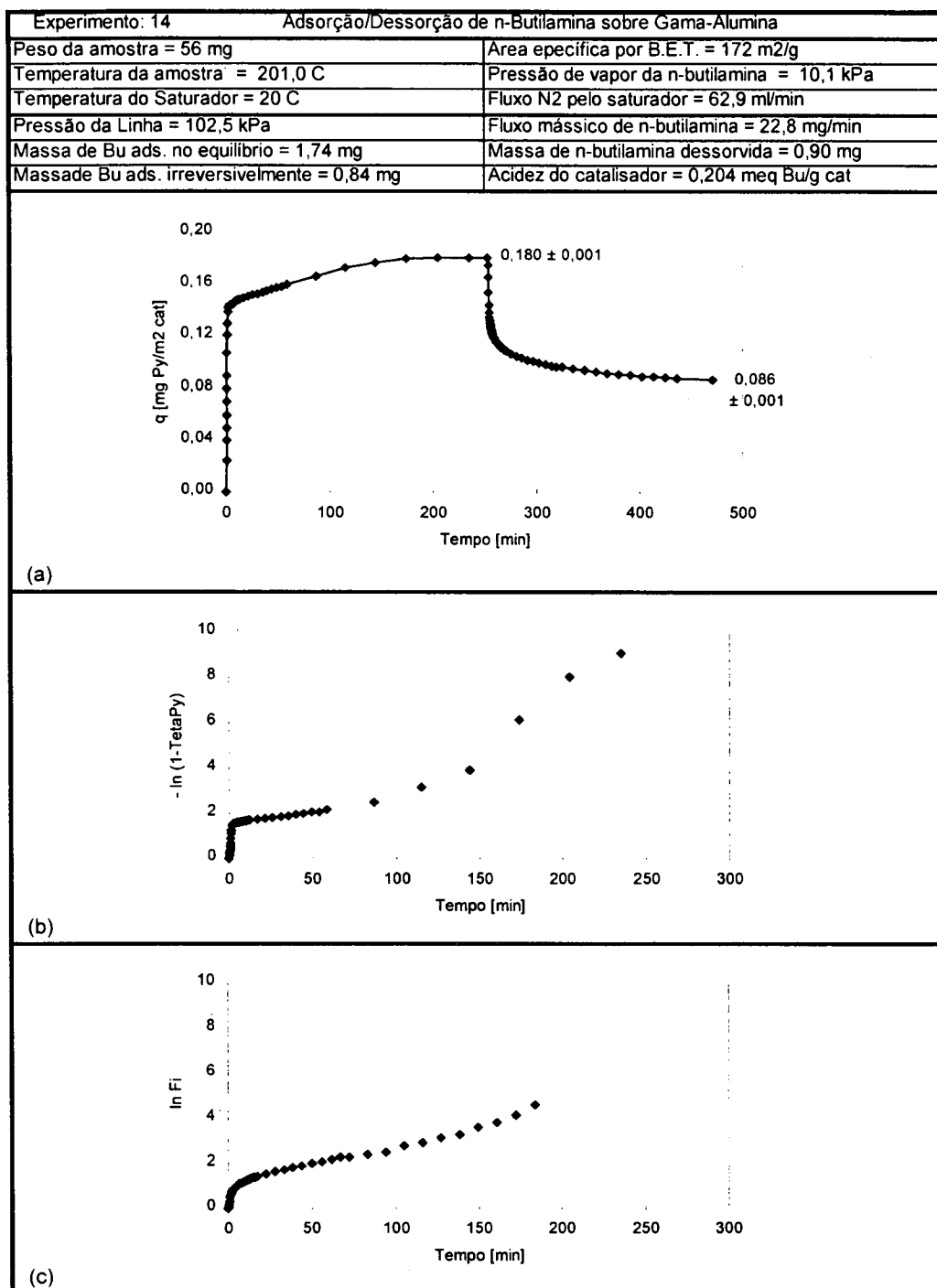


Figura 4.13 - Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $y_{Bu} = 0,098$ a 201,0 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

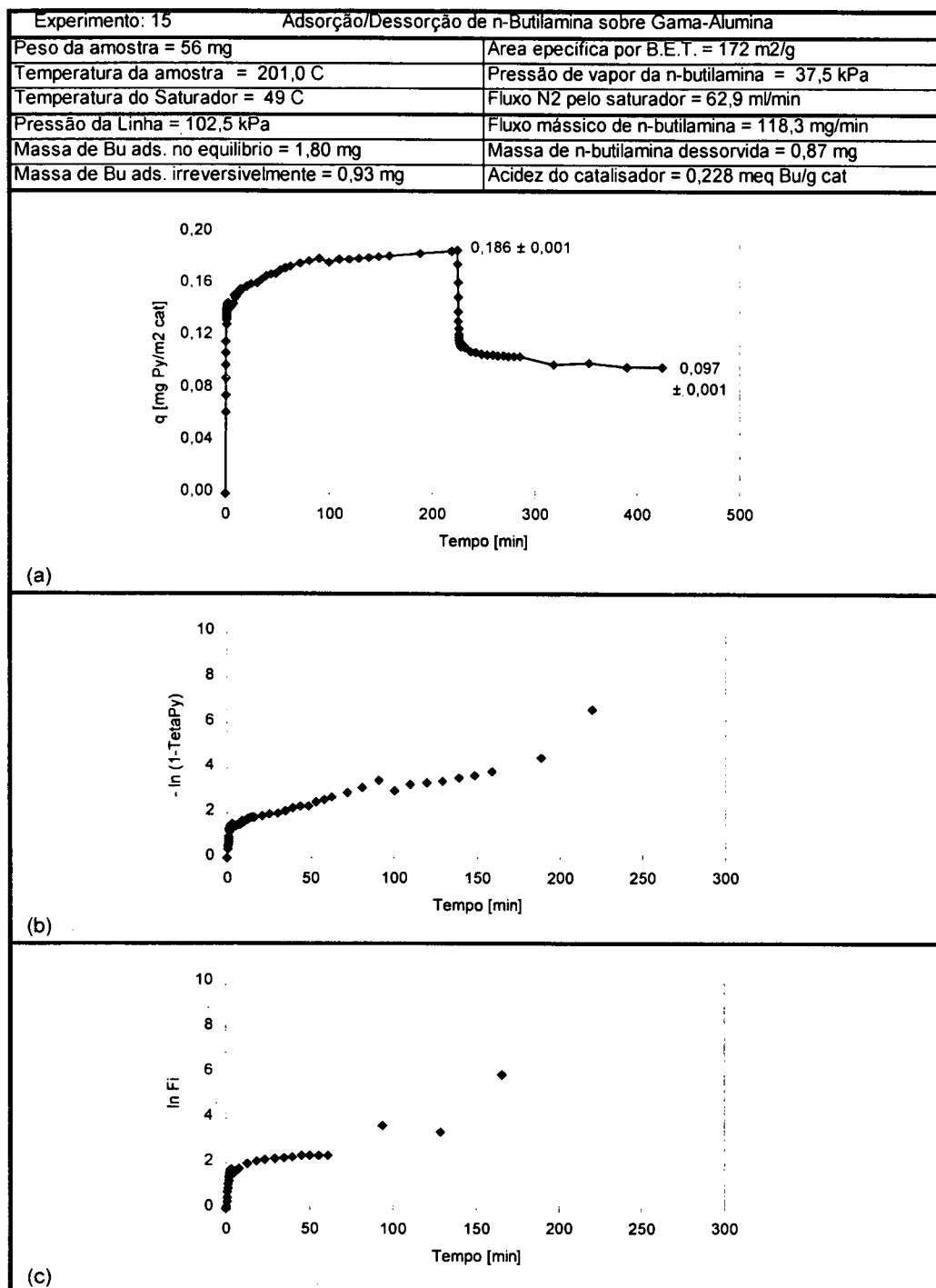


Figura 4.14 - Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre γ -Al₂O₃ para $y_{Bu} = 0,366$ e 201,0 °C. (a) Curva de Adsorção/Dessorção; (b) Velocidade de Adsorção; (c) Velocidade de Dessorção.

Tabela 4.2 - Sumário dos Resultados Obtidos nos Experimentos de Adsorção e Dessorção de n-Butilamina sobre Diferentes Catalisadores.

Exp.	Catal.	T [°C]	y_{Bu}	q_{-} [mg Bu/m ² cat]	q_{i} [mg Bu/m ² cat]	Δq [mg Bu/m ² cat]	Acidez [meqBu/g cat]	k_a [s ⁻¹]	k_d [s ⁻¹]	Perda de peso [%]
11	FCC-V	200,0	0,127	0,316	0,224	0,092	0,677	0,105	0,0103	13,3
12	FCC-D	200,5	0,147	0,077	0,025	0,052	0,045	0,025	0,0288	1,7
13	FCC-R	201,5	0,133	0,063	0,017	0,046	0,037	0,024	0,0083	1,7
14	γ -Al ₂ O ₃	201,0	0,098	0,180	0,086	0,094	0,204	0,036	0,0054	6,7
15	γ -Al ₂ O ₃	201,0	0,366	0,186	0,097	0,089	0,228	0,013	0,0056	6,7
16	Branco	201,0	0,366	N.D.	-	-	-	-	-	-

N.D. = Não detectado.

Capítulo 5

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A análise dos resultados aqui obtidos está baseada nas seguintes considerações (hipóteses de trabalho):

- 1) Na temperatura de trabalho, a quantidade de piridina e n-butilamina adsorvida fisicamente é desprezível. (Martins, 1985; Aguayo, 1990 e 1994; Mieville, 1982)
- 2) Há equilíbrio de fase no saturador, ou seja, P_{Py} e P_{Bu} podem ser obtidos pela equação de Antoine e/ou equação de Wagner.
- 3) A velocidade inicial de adsorção de base orgânica obedece a um modelo de primeira ordem em relação à pressão parcial da base, e de primeira ordem em relação à concentração de sítios vazios.

Foram realizados nove experimentos com piridina e cinco experimentos com n-butilamina.

Os resultados de acidez total medidos com piridina (Tabela 4.1) para o catalisador virgem (0,32 a 0,40 meq Py/g), e com n-butilamina (0,68 meq Bu/g,

Ver Tabela 4.2) estão em concordância com resultados reportados na literatura (Martins, 1985).

As medidas de acidez total mostram que o catalisador FCC virgem é extremamente mais ácido do que o catalisador regenerado que, por sua vez, não apresenta uma diferença tão grande de acidez total quando comparado ao catalisador desativado. Isto sugere que a grande acidez do catalisador virgem é rapidamente perdida no processo de desativação e não deve contribuir substancialmente para o desempenho final do catalisador. A grande acidez inicial é perdida por desestabilização dos sítios ácidos durante o ciclo de reação/regeneração ao se transformar sítios de Brønsted em sítios de Lewis, e por desativação via formação de coque, ou ainda, como sugerem os resultados, podem sofrer grande influência do envenenamento por bases orgânicas. O catalisador de FCC, mesmo depois da regeneração mostra um nível extremamente baixo de acidez total, se comparado à amostra virgem. Isto ocorre devido ao catalisador regenerado conter ainda um teor elevado de carbono, que é necessário para manter o balanço térmico da unidade de FCC.

Os resultados de adsorção e dessorção mostram claramente, em todos os casos analisados, a existência de dois principais tipos de sítios ácidos: os sítios fracos, que dessorvem a base quando sua pressão parcial na fase gasosa é zero, e os sítios fortes, que adsorvem irreversivelmente na isoterma considerada.

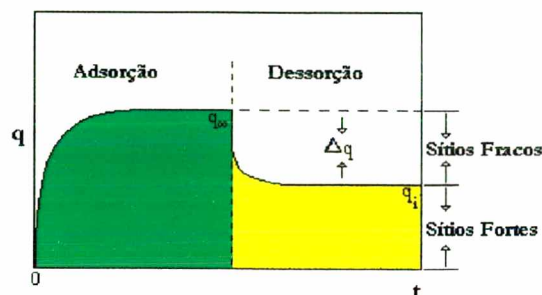


Figura 5.1 - Identificação da Força Ácida dos Sítios de Adsorção.

5.2 DISTRIBUIÇÃO DA FORÇA ÁCIDA DOS SÍTIOS

A Tabela 5.1 abaixo mostra o percentual de sítios fracos para cada um dos experimentos realizados, de acordo com as curvas de adsorção e dessorção obtidas com piridina e n-butilamina.

Tabela 5.1 - Relação entre os Sítios Fracos e Fortes de Adsorção, $\Delta q/q_0$, x 100 conforme Medidas de Acidez Total utilizando-se Piridina e n-Butilamina como Moléculas-Sonda em Diferentes Catalisadores.

Exp.	Catalisador	Piridina	n-Butilamina
01	FCC-V	51,9	-
02	FCC-V	49,6	-
03	FCC-V	66,6	-
11	FCC-V	-	29,1
04	FCC-D	92,6	-
05	FCC-D	93,1	-
12	FCC-D	-	67,5
06	FCC-R	75,5	-
07	FCC-R	78,6	-
13	FCC-R	-	73,0
08	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	86,9	-
09	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	76,2	-
14	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	52,2
15	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	47,8

O catalisador FCC-V apresenta (exceção feita ao Experimento 3), cerca de metade dos sítios caracterizados como sítios fracos, quando vistos sob a ótica da piridina. Por outro lado, a utilização de n-butilamina indica um percentual consideravelmente menor de sítios fracos (cerca de 1/3). Em todos os experimentos, quando se comparam os percentuais obtidos com piridina com os de n-butilamina, verifica-se que a n-butilamina age como uma base mais forte do que a piridina, ficando mais irreversivelmente quimissorvida. Isto confirma a heterogeneidade dos sítios tanto sob o ponto de vista da molécula sonda, como também com relação à natureza do veneno. É importante observar que o catalisador regenerado foi o que se apresentou menos sensível à variação da base, com cerca de 3/4 de sítios fracos para ambas. O catalisador desativado, por outro lado, desorveu praticamente toda a piridina adsorvida, e 2/3 da n-butilamina. Nestes experimentos, no entanto, os resultados são menos confiáveis devido à pequena quantidade de base adsorvida. A comparação entre os catalisadores FCC-D e FCC-R mostra que a regeneração recupera mais sítios fortes do que fracos, quando analisados com piridina, mas o mesmo não ocorre com a n-butilamina. Presume-se aqui que a piridina oferece, neste caso, um modo mais confiável de se separar os sítios fracos dos fortes caso a mesma possa ser usada para comparar estados distintos do catalisador (desativado e regenerado).

Os resultados obtidos para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tabela 5.1) fortalecem a idéia de titulação dos sítios como função da base, ou seja, também para a alumina é visível o efeito da base sobre o catalisador, e pode-se aparentemente descartar a influência de aspectos difusivos configuracionais das zeólitas para explicar as diferenças obtidas com o catalisador FCC.

5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

As curvas de adsorção e dessorção mostradas nas Figuras 4-1 a 4-14, acompanhadas do gráfico (*plote*) linear do modelo de superfície homogênea baseado na adsorção de primeira ordem, e os resultados sumariados nas Tabelas 4.1 e 4.2, mostram que tanto para o caso dos catalisadores de FCC analisados, bem como para a alumina, a natureza ácida do catalisador demanda um modelo mais complexo para a cinética de adsorção e de dessorção das bases. Como se sugere, a cinética de dessorção é menos “influenciada” pela distribuição da força ácida dos sítios, mostrando curvas mais “lineares”. No entanto, mesmo para as curvas de dessorção, há uma diminuição na velocidade que aparentemente pode ocorrer devido ao menor gradiente de concentração que existe durante a dessorção e/ou pode ser explicada se admitirmos uma distribuição de força ácida para os sítios aqui chamados de fracos (os que dessorvem base para pressão parcial igual a zero).

As constantes de velocidade inicial de adsorção e dessorção, k_a e k_d , respectivamente, estão indicadas nas Tabelas 4.1 e 4.2. Essas constantes foram calculadas com base no modelo linear descrito anteriormente, para os pontos do primeiro minuto de adsorção e dessorção, e podem servir para quantificação da força ácida das diferentes amostras. Assim, admitindo-se que os sítios mais fortes estão associados a uma adsorção mais rápida, conclui-se que os sítios que envolvem a adsorção inicial de piridina e de n-butilamina sobre a alumina são de natureza intermediária entre catalisador virgem (FCC-V) e o catalisador regenerado (FCC-R).

Como se pode depreender dos valores médios calculados para as constantes de adsorção e de dessorção, a variação relativa da constante k_d é menor do que a da constante k_a para as diferentes amostras de catalisador FCC. Portanto, a natureza dos sítios fracos de dessorção deve ser semelhante para todas as amostras de catalisador FCC, independentemente de seu estado (virgem, desativado ou regenerado).

Capítulo 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os sistemas de reação microgravimétricos ou termogravimétricos apresentam um enorme potencial de utilização em diversas áreas da catálise heterogênea e podem ser utilizados com sucesso na caracterização de superfícies ácidas sujeitas à desativação por bases nitrogenadas. Quando devidamente operados, e combinados com outros métodos de análise, esses sistemas mostram-se especialmente interessantes na determinação da heterogeneidade das superfícies, como por exemplo, a distribuição da força ácida de diferentes sítios ativos.

O sistema descrito neste trabalho foi montado para dar suporte à modelagem de superfícies heterogêneas e serviu à caracterização de aluminas preparadas no laboratório e catalisadores zeolíticos comerciais. Os dados aqui obtidos, embora insuficientes para a completa caracterização de superfícies mais complexas, são suficientes para mostrar que modelos simples falham grosseiramente quanto tentam explicar o comportamento cinético do envenenamento de sítios ácidos. Se por um lado os modelos de superfícies ideais e homogêneas aplicam-se com sucesso a catalisadores metálicos, o mesmo não acontece com catalisadores onde a funcionalidade ácida é de central importância.

Os resultados de acidez total medidos com piridina (Tabela 4.1) para o catalisador virgem (0,32 a 0,40 meq Py/g), e com n-butilamina (0,68 meq Bu/g,

Ver Tabela 4.2) estão em concordância com resultados reportados na literatura (Martins, 1985).

O catalisador de FCC, mesmo depois da regeneração mostra um nível extremamente baixo de acidez total, se comparado à amostra virgem. Isto ocorre devido ao catalisador regenerado conter ainda um teor elevado de carbono, que é necessário para manter o balanço térmico da unidade de FCC.

O processo de regeneração industrial do catalisador de FCC não recompõe sua acidez total, devido a não total queima do coque, apresentando para o catalisador FCC-R valores muito baixos de acidez total.

Foram identificados e quantificados dois principais tipos de sítios ácidos: os sítios fracos, que desorvem a base quando $P_{base} = 0$, e os sítios fortes, que adsorvem a base irreversivelmente.

Ao contrário do que ocorre com a n-butilamina, as medidas com piridina indicam que a regeneração do catalisador desativado (FCC-D) recupera mais sítios fortes do que fracos.

Embora a obtenção de dados cinéticos seja factível com o aparato montado, fica claro que há necessidade de complementação com dados analíticos que dêem suporte a uma interpretação mais consistente dos resultados. Por exemplo, análises de infravermelho e de TPD poderiam confirmar a extensão dos sítios de diferente natureza. Experimentos de dessorção com temperatura programada poderiam dar suporte a uma distribuição da força ácida que estivesse de acordo com os resultados microgravimétricos obtidos.

A natureza ácida do catalisador demanda um modelo mais complexo para a cinética de adsorção e de dessorção das bases aqui estudadas.

A quantidade de base que dessorve quando a pressão parcial da base é zero, ocorre devido a existência de sítios ácidos mais fracos.

Os modelos simplificados de adsorção e dessorção propostos, baseados na uniformidade dos sítios de adsorção falham consideravelmente, mostrando que a natureza ácida da superfície precisa ser modelada com um grau maior de complexidade, que leve em conta não apenas a diferente natureza dos sítios (Brønsted e Lewis), mas também a distribuição da força ácida. Os resultados aqui obtidos são suficientes apenas para caracterizar a proporção de sítios fracos e fortes, e para comparar a velocidade inicial de adsorção e dessorção das bases utilizadas frente a diferentes amostras.

A extensão deste trabalho, com outras bases de força ácida diferente, permitiria o “mapeamento” dos sítios e poderia servir de apoio na construção de um modelo que levasse em conta a distribuição de força e a natureza dos sítios envolvidos. Isso leva naturalmente à análise de um modelo de superfície heterogênea, conforme proposto por Butt *et al.* (1978).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUAYO, A.T.; ARANDES, J.M.; OLAZAR, M.; BILBAO, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 1621-6
- AGUAYO, A.T.; GAYUBO, A.G.; EREÑA, J.;M.; OLAZAR, J.; ARANDES, M.; BILBAO, J. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 60 (1994) 141-6
- AHMED, K. *The Mechanism and Kinetics of Thiophene Adsorption on Nickel at Ambient Temperatures and Pressures*. Ph.D. Dissertation, Imperial College of Science and Technology, London (1987)
- ALERASOOL, S.; DOOLIN, P.K; HOFFMAN, J.F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 434-39
- ARAÚJO, A.S.; MEDEIROS, J.F., 1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Fortaleza, 3 - 5 Julho (1996)
- AUROUX, A.; VÉDRINE, J.C. In: *Catalysis by Acids and Bases*, eds. B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit e J. C. Védrine. Elsevier Science Publisher BV, Amsterdam, (1985) 311-18
- AUROUX, A.; BOLIS, V.; WIERZCHOWSKI, P.; GRAVELLE, P.C.; VÉDRINE, J.C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 75, (1979) 2544-55
- BIAGLOW, A.I.; PARRILO, D.J.; GORTE, R.J., *J. Catal.*, 144 (1993) 193-201
- BUTT, J.B.; PETERSEN, E.E. *Activation, Deactivation, and Poisoning of Catalysts*; Academic: San Diego, California (1988)
- BUTT, J.B.; WACHTER, C.K.; BILLIMORIA, R.M. *Chem. Eng. Sci.*, 33 (1978) 1321
- BOSE, K. E GANGULY, J., *American Mineralogist*, 79:7-8 (1994) 692-699
- Cahn Instruments, Inc. *Analog Recording Balance - Product Note*, CHN23 (1989)
- CORMA, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 882-886
- CZARNECKI, J.; THUMIM, D., *Cahn Instruments - Application Note*, CHN87 (1990)
- DEAN, J.W.; DADYBURJOR, D.B., *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1754-1759
- DIMA, E.; REES, L.V.C. *Zeolites*, 10 (1990) 8-15

- DIMON, B.; CARTRAUD, P.; MAGNOUX, P.; GUINET, M., *Applied Catal. A: General*, 101 (1993) 351-369
- FERNANDES, E.; GIOLITO, I.; CHIELLINI, E., *Thermochimica Acta*, 235:1 (1994) 67-79
- FIGUEIREDO, C.M.C.; ADAMIS, V.B.; FARO JÚNIOR, A.C.; FLORET, C.R., *Boletim Técnico Petrobrás* 24/1(1981) 101-106
- FU, C.M.; SCHAFFER, A.M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985) 68-75
- GOMES, A.C.L.; LAM, Y.L.; MONTEIRO, J.L.F., 8º Seminário Brasileiro de Catálise. 13 a 15 de setembro de 1995, IBP, (1995) 207-214
- GROSSMAN, S.L.; WEGENER, I.; WANZL, W.; COHEN, H., *Fuel*, 73:5 (1994) 762-767
- HUANG, Y.; WHITE, A.; WALPOLE, A.; TRIMM, D. L., *Applied Catal.* 56(1989) 177-196
- KARGE, H.G., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 65 (1991) 133-156
- KAZANSKY, V.B., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 65 (1991) 117-131
- KIKKINIDES, E.S.; YANG, R.T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 2365-2372
- Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª. ed., New York, J. Wiley, 2 (1978) 218-241
- KOFKE, T.J.G.; GORTE, R.J.; FARNETH, W.E., *J. Catal.*, 114 (1988) 34-45
- KOFKE, T.J.G.; GORTE, R.J.; KOKOTAILO, G.T.; FARNETH, W.E., *J. Catal.*, 115 (1989) 265-272
- KONARIDES, I.D.; VERYKIOS, X.E., *J. Catal.*, 143 (1993) 481-491
- Manual de Caracterização de Catalisadores. Instituto Brasileiro de Catálise, Comissão de Catálise, Agosto (1995) 101
- MARTINS, R.L. 3º Seminário de Catálise. 21 a 23 de Agosto de 1985, IBP, (1985) 126-134
- MASSOTH, F.E., *Chemtech*, Maio (1972) 285-291
- MAUGÉ, F.; AUROUX, A.; COURCELLE, J.C.; ENGELHARD, PH.; GALLEZOT, P.; GROSMANGIN, J. In: *Catalysis by Acids and Bases*, eds. B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit e J. C. Védrine. Elsevier Science Publisher BV, Amsterdam, (1985) 91-9
- MIEVILLE, R.L., *J. Catal.*, 100 (1986) 482-488
- MIEVILLE, R.L.; MEYERS, B.L. *J. Catal.*, 74 (1982) 196-8

- MONTEIRO, J.L.F., 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, São Carlos - Maio (1995) 4-17
- NAIR, S.M.K.; DASH, S., *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters* 187:4 (1994) 313-323
- ONO, T.; OHGUCHI, Y.; TOGARI, O., *Studies in Surface Science and Catalysis* V. 16 (Preparation of Catalysts III) (1983) 631-641
- PEÑA, J.A.; MONZÓN, A.; SANTAMARÍA, J.; FIERRO, J.L.G., *Applied Catal. A: General*, 101 (1993) 185-198
- PEREIRA, C.; GORTE, R.J., *Applied Catal.*, 90 (1992) 145-157
- RASMUSSEN, M.D.; AKINC, M., *Rev. Sci. Instrum.*, 54-11 (1983) 1558-1564
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E., *The Properties of Gases & Liquids Fourth Edition* (1987) 205-240, Apêndice A
- RESSA, J.M.; QUINTANA, T., *J. Thermal Analysis*, 41:6 (1994) 1667-1671
- ROBENS, E.; EYRAUD, C.; ROCHAS, P., *Thermochimica Acta*, 235-1 (1994) 135-144
- SCHUCKER, R.C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22 (1983) 615-619
- SEEBOLD, C.R.; GLASSON, D.R.; MILLWARD, G.E.; GRAHAM, M.A., *Thermochimica Acta*, 240, Julho (1994) 257-264
- SZÉPE, S.; LEVENSPIEL, O., *Catalyst Deactivation*, Proc. 4th Eur. Symp. Chem. Reaction Eng., Brussels; Pergamon: London (1968) 1971
- SHANNON, R.D.; STALEY, R.H.; AUROUX, A. *Zeolites*, 7 (1987) 301-6
- STEPKOWSKA, E.T.; BIJEN, J.M.; RODRIGUEZ, J.L.P.; JUSTO, A.; SANCHEZSOTO, P.J.; AVILES, M.A., *J. Thermal Analysis*, 42:1 (1994) 41-65
- TOMASI, A.; SCARDI, P.; ORSINI, P.; BREGANI, F., *J. Thermal Analysis*, 41:6 (1994) 1453-1462
- URQUIETA-GONZALEZ, E.A. Catálise Ácida sobre Zeólitas. In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, São Carlos, 22 a 26 de maio de 1995, 239.
- VAN MEERTEN, R.Z.C.; VERHAAK, A.C.M.; COENEN, J.W.E., *J. Catal.*, 44 (1976) 217-225

VÉDRINE, J.C.; AUROUX, A.; BOLIS, V.; DEJAIFVE, P.; NACCACHE, C.;
WIERZCHOWSKI, P.; DEROUANE, E.G.; NAGY, J.B.; GILSON, J.P.; VAN HOOFF,
J.H.C.; VAN DEN BERG, J.P.; WOLTHUIZEN, J. *J. Catal.*, 59 (1979) 248-62
WEISSENBORN, P.; DUNN, J.; WARREN, L., *Thermochimica Acta*, 239 (1994) 147-156

Apêndice A

A.1 Calibração do Sistema Microgravimétrico

O sistema de reação microgravimétrico mostrado nas Figuras 3.1 a 3.3, foi doado pela American Oil Company (Amoco) com sede em Naperville, Illinois-USA, repassado à Universidade Federal de Santa Catarina, através da Northwestern University. Sua montagem foi baseada em documentação fotográfica e *blue print* do projeto original, auxiliada pelo manual de operação da Cahn Electrobalance 2000.

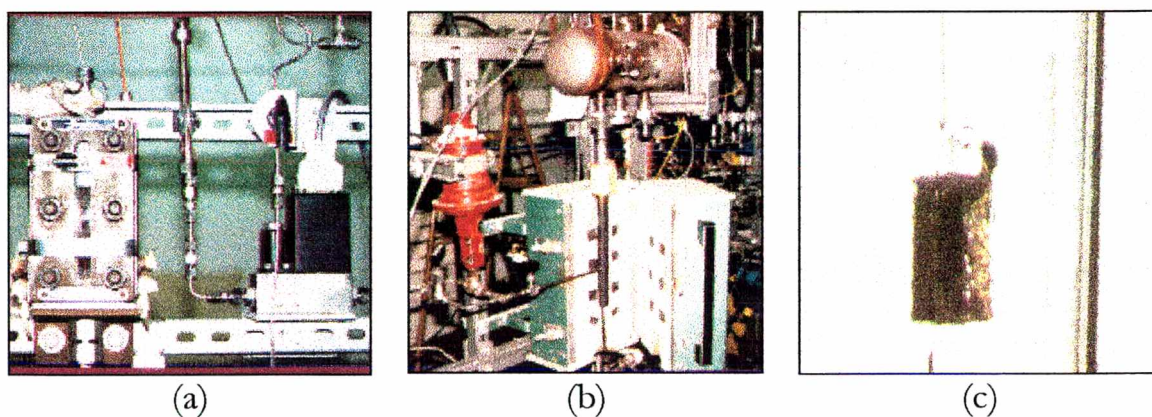


Figura A.1 - Fotos do Sistema Microgravimétrico: (a) Controlador de Fluxo Mássico e Saturador; (b) Balança e forno elétrico; (c) Cestinha para alojamento da amostra. (Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores Químicos - LABORE,ENQ/CTC/UFSC)

Foi construído um *hack* metálico para suportar a câmara da microbalança e os equipamentos auxiliares de medição e controle. A estrutura montada com base em barras verticais e horizontais permitiu a montagem de linhas de fluxo de gás

com tubos de 1/8” e 1/16”, todas em aço inox, ideal também para o suporte da câmara da microbalança, do forno e demais periféricos auxiliares. Após a montagem do sistema de fluxo, foram realizadas as ligações elétricas, alocação de termopares, e controladores de temperatura. Para a aquisição de dados foi adquirida uma interface MQI12/8PCE da Microquímica Ind. e Com. Ltda.

Para facilitar a visualização e registro dos dados obtidos *on-line*, foi desenvolvido um software de aquisição e tratamento preliminar dos dados obtidos da microbalança. Foram também realizados testes de calibração dos dispositivos de controle de fluxo mássico (CFM), medidores de fluxo volumétrico (CF-IF), termopares e, finalmente, da própria microbalança.

A.2 Curva de Calibração do Dispositivo de Pesagem da Balança

Foram utilizados pesos padrões de 1, 2, 5, 10, 20, 50 e 100 mg, calibrados em balança analítica com precisão de 0,1 mg.

O procedimento de calibração consistiu em zerar a leitura da balança e adicionar um dos pesos padrão de calibração ao laço “A” do DPB, e verificar a variação de massa registrada pelo sistema de aquisição de dados. Os resultados da calibração são mostrados na Tabela A.1.1 e no gráfico da Figura A.1.2.

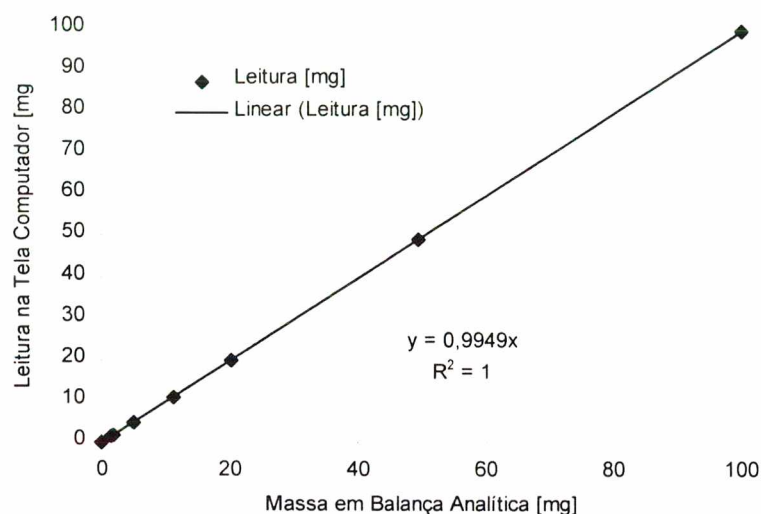


Figura A.2 - Curva de Calibração da Microbalança

Tabela A.1 - Tabela de Calibração da Microbalança

Peso Nº	Massa ⁽¹⁾ [mg]	Leitura [mV]	Ruído ⁽²⁾ [mV]	Massa ⁽³⁾ [mg]	Ruído [mg]	Erro, %
0	0,0	0,000	±0,0005	0,00	±0,005	0,00
1	1,5	0,146	±0,0005	1,46	±0,005	2,66
2	1,9	0,185	±0,0005	1,85	±0,005	2,63
5	5,0	0,492	±0,0005	4,92	±0,005	1,6
10	11,2	1,103	±0,0005	11,03	±0,005	1,52
20	20,2	2,001	±0,0005	20,01	±0,005	0,94
50	49,5	4,914	±0,0005	49,14	±0,005	0,73
100	100,0	9,947	±0,0005	99,47	±0,005	0,53

(1) Massa obtida através da pesagem do padrão em balança analítica

(2) O ruído é proveniente do próprio equipamento, devido a perturbações ambientais e oscilações na rede elétrica. O maior erro obtido foi de 2,66 % na medida da massa do peso número 1, mas como estas medidas foram feitas com o laço A exposto ao ambiente, este erro pode diminuir bastante quando a balança está devidamente vedada, podendo chegar a menos de 1 %.

(3) Massa obtida através da microbalança

Como se pode observar da curva de calibração, a microbalança responde linearmente à variação de peso dos padrões, podendo assim ser utilizada com confiança para experimentos onde a finalidade principal é obter a variação de massa da amostra com o tempo.

Apêndice B

B.1 Sistema de Aquisição de Dados da Balança

No equipamento original era utilizado um registrador para a saída dos dados obtidos na microbalança, localizado no painel do sistema microgravimétrico (Parte superior da Figura B.1), ou podiam ser lidos em milivolts.

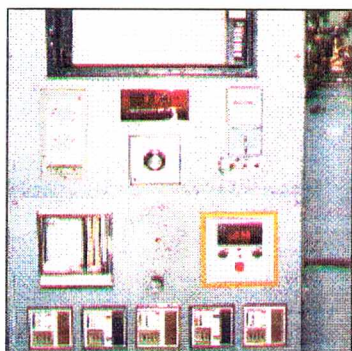


Figura B.1 - Painel de Controle do Sistema Microgravimétrico.

numa escala de 0 a 10 que mantinha uma relação linear com a variação de peso da amostra. Visando-se melhorar a visualização e registro dos dados, iniciou-se o desenvolvimento de um *Sistema de Aquisição de Dados* para que se pudesse transformar o sinal de milivoltagem oriundo da microbalança em um sinal digital passível de tratamento em um microcomputador. Para tal, foi adquirido da empresa Microquímica Indústria e Comércio Ltda. um sistema de aquisição de dados MQLM-01 (Figura B.2 e Figura B.3) e uma interface MQI12/8PCE (Figura B.4).

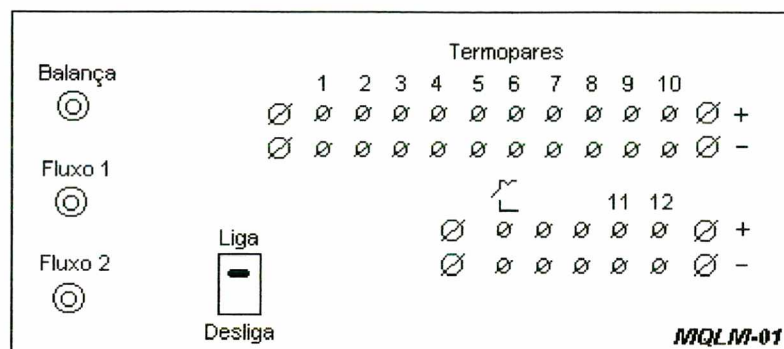


Figura B.2 - Unidade MQLM-01.

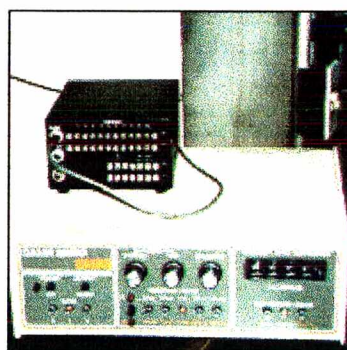


Figura B.3 - Unidade MQLM-01 e Painel de Controle da Microbalança.

A unidade MQLM-01 (Figura B.2) possui 13 relés sendo que os 12 primeiros estão ligados a um amplificador para condicionar o sinal dos termopares e o 13º funcionava como chave de contato. A seleção dos relés de um a doze era feita por uma subrotina **aciona_rele**, e o relé 13 era acionado diretamente pela subrotina **fecha_rele**.

O sistema era dotado também de uma entrada para a microbalança que amplificava o sinal em mil vezes, e a leitura se dava através de dois canais, um com filtro e outro sem filtro, acionados pelas subrotinas **med_bal_com_filtro** e

med_bal_sem_filtro, e duas entradas para fluxímetros, cuja leitura da tensão era feita diretamente sem amplificação, acionadas pelas subrotinas **med_flux1** e **med_flux2**.

B.2 Software Desenvolvido

Para a aquisição e tratamento dos dados foi desenvolvido um software com interface gráfica (Visual Basic® para MS-Windows®), chamado *SuperHet for Windows*. As Figuras B.4 a B.6 mostram algumas janelas do programa desenvolvido.

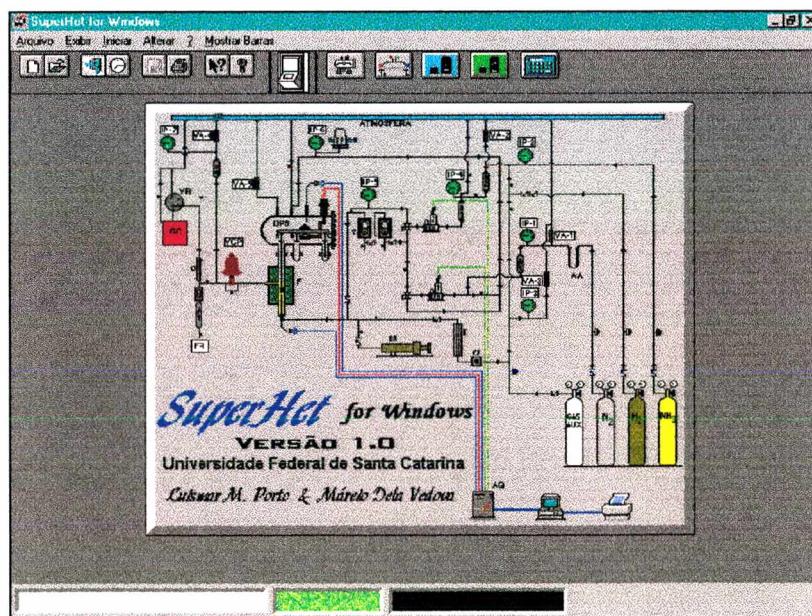


Figura B.4 - Tela de Abertura do Programa SuperHet for Windows, Software de Aquisição de Dados para a Microbalança.

Na versão 1.0 foram implementadas as seguintes características:

- Telas gráficas em ambiente Windows para todas as funções do sistema de aquisição de dados.
- O programa apresenta boa versatilidade, com funções para impressão, armazenamento de gráficos, ajuda *on-line*, além de rotinas de tratamento de dados implementadas no software, tais como média de pontos coletados, filtro digital para ruídos, fator de correção de escala, mudança de estilo e tipo do gráfico, e a opção de salvar os dados com o tempo do sistema, o que permite uma base segura de tempo real para posterior tratamento dos dados.

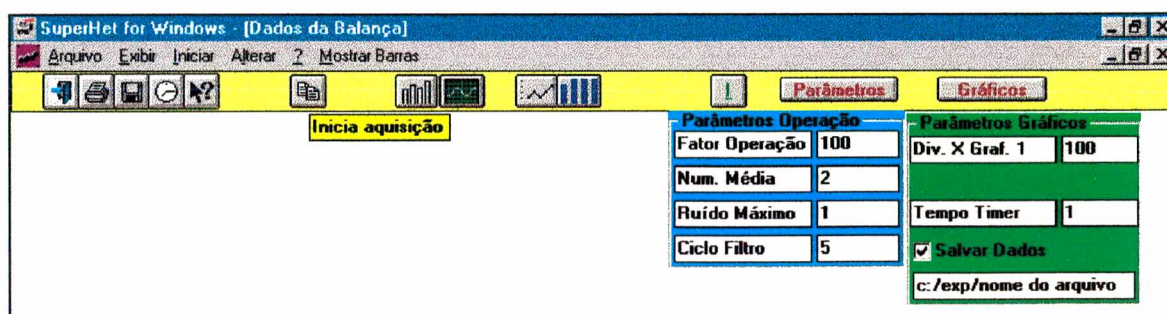


Figura B.5 - Janela de Entrada de Dados da Microbalança

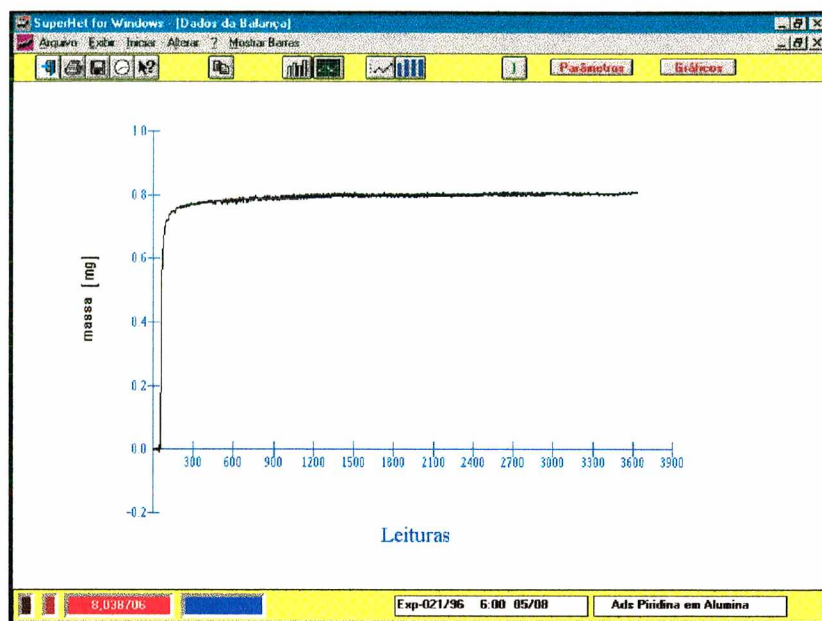


Figura B.6 - Tela de Aquisição da Microbalança - Adsorção de Piridina sobre γ -Alumina.

B.3 Especificações Técnicas

A figura a seguir mostra um diagrama esquemático da interface utilizada para a aquisição de dados. Detalhes técnicos do módulo são descritos a seguir.

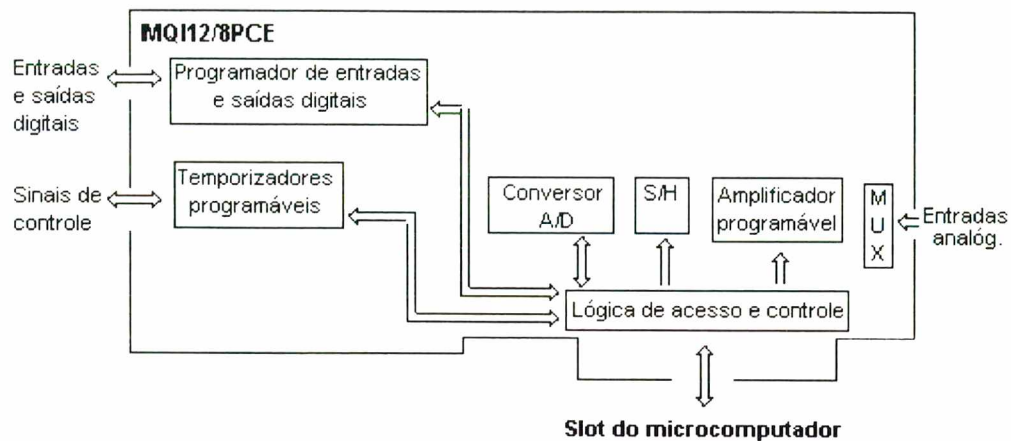


Figura B.7 - Diagrama de Blocos da Interface MQI12/8PCE.

Entrada de Sinais Analógicos:

- 8 canais de entrada acessíveis por software.
- 3 escalas possíveis: $\pm 10\text{ V}$, $\pm 1\text{ V}$, $\pm 100\text{ mV}$.
- Seleção de escalas por software.
- Conversor A/D de 12 bits, tempo de conversão de 15 ms.
- Impedância de entrada de 10^{10} W .

Entradas e Saídas Digitais:

- 24 canais de entradas e saídas digitais programáveis.
- 16 saídas com transistores em coletor aberto.
- Tensões de entrada de até 24 V
- Proteção contra sobretensões ocasionais e tensões negativas.
- Várias combinações possíveis de programação.

- Possibilidade de funcionamento como porta de comunicação e transferência de dados com outros dispositivos.

Sinais de Controle:

- 3 temporizadores controladores programáveis de 16 bits, que podem ser usados para contagem de eventos, dividir frequências, medir frequências, medir períodos ou largura de pulsos, gerar pulsos com largura variável, temporizar eventos, etc..

- Acesso às entradas de “clock” e “gate” e às saídas dos temporizadores.
- Acesso às interrupções IRQ2/9, IRQ3, IRQ5 e IRQ7 do PC.
- Possibilidade de várias configurações.